SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

FONDÉE EN 1857

Reconnue d'utilité publique

STATUTS

I. — But et composition de l'association.

ARTICLE PREMIER. — L'association dite *Société chimique de France*, fondée en 1857, a pour but l'avancement et la propagation des études de chimie pure et appliquée.

Sa durée est illimitée.

Elle a son siège à Paris. Toutefois les membres résidant hors Paris pourront se réunir en Sections, mais seulement pour leur travail et la communication de leurs recherches ; le compte rendu de leurs séances sera aussitôt inséré dans le *Bulletin de la Société* et leur permettra de prendre date dans la publication de leurs découvertes.

ART. 2. — L'association se compose de membres titulaires résidants et non résidants, de membres donateurs et de membres d'honneur.

Les étrangers peuvent en faire partie.

Pour être membre titulaire, il faut :

1° Avoir été présenté par deux membres de la Société, qui auront adressé au Président une demande signée;

2° Avoir obtenu la majorité des suffrages des membres présents à la séance ordinaire qui suit celle où la présentation a eu lieu;

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY

3° Avoir acquitté un droit d'entrée de 10 francs et la cotisation dont le taux est de 50 francs pour les membres non résidants et de 60 francs pour les membres résidants.

Cette cotisation peut être rachetée en versant la somme de 800 francs.

Les membres d'honneur sont nommés sur la proposition du Conseil.

La qualité de membre de l'association se perd :

1° Par la démission ;

2° Par le refus de paiement de la cotisation;

3° Par la radiation prononcée, pour motifs graves, par le Conseil d'administration, le membre intéressé ayant été préalablement appelé à fournir ses explications, sauf recours à l'Assemblée générale, ou par l'Assembée générale, sur le rapport du Conseil d'administration.

II. — Administration et fonctionnement.

Art. 3. — L'association est administrée par un Conseil composé des membres du Bureau et de conseillers, tous directement nommés par l'Assemblée générale :

Le Conseil comprend :

1° Un président, nommé pour trois ans et choisi, de préférence, parmi les vice-présidents, actuels ou anciens. Les fonctions de président ne sont pas renouvelables;

2° Six vice-présidents nommés pour deux ans; le roulement étant établi de telle façon qu'il soit procédé, chaque année, à la nomination de deux de ces vice-présidents. Le Conseil présente quatre noms pris de préférence parmi ses membres;

3° Un secrétaire général, nommé pour trois ans, choisi sur une liste de deux noms, présentés par le Conseil;

4° Un secrétaire et un trésorier, nommés pour trois ans ;

5° Les anciens présidents qui font partie de droit du Conseil ;

6° Quinze conseillers, choisis parmi les membres résidants, et des conseillers choisis parmi les membres non résidants, dont le nombre ne peut dépasser 15. Ces conseillers sont nommés pour trois ans, et le renouvellement se fait, par tiers, chaque année.

Les secrétaires et le trésorier sont seuls rééligibles immédiatement dansles mêmes fonctions.

En cas de vacances, le Conseil pourvoit lui-même au remplacement de ses membres, sauf ratification par la prochaine Assemblée générale.

Art. 4. — Le Conseil se réunit au moins deux fois par an et chaque fois qu'il est convoqué par son président ou sur la demande du quart de ses membres.

La présence du tiers des membres du Conseil d'administration est nécessaire pour la validité des délibérations.

Il est tenu procès-verbal des séances; les procès-verbaux sont signés par le président et le secrétaire général. Aucune décision prise par le Conseil ne peut engager la Société au delà de 9 années.

Art. 5. — Toutes les fonctions de membres du Conseil d'administration et du Bureau sont gratuites, sauf en ce qui concerne le secrétaire général, auquel le Conseil, s'il estime que l'intérêt de la Société l'exige, pourra exceptionnellement confier les fonctions de rédacteur en chef du *Bulletin*; dans ce cas, le secrétaire général n'aurait dans le Conseil que voix consultative.

Art. 6. — L'Assemblée générale des membres de l'association se réunit au moins une fois par an, et chaque fois qu'elle est convoquée par le Conseil d'administration ou sur la demande du quart de ses membres.

Son ordre du jour est réglé par le Conseil d'administration.

Son bureau est celui du Conseil.

Elle entend les rapports sur la gestion du Conseil d'administration, sur la situation financière et scientifique de l'association.

Elle approuve les comptes de l'exercice clos, vote le budget de l'exercice suivant, délibère sur les questions mises à l'ordre du jour et pourvoit au renouvellement des membres du Conseil d'administration. Le vote par correspondance est autorisé seulement pour la nomination du président.

Ce rapport annuel et les comptes sont adressés chaque année à tous les membres de l'association.

Art. 7. — Les dépenses sont ordonnancées par le président. L'association est représentée en justice et dans tous les actes de la vie civile par le président ou à son défaut le secrétaire général.

Le président accepte les dons et legs faits à la Société et il est chargé des relations de la Société avec les pouvoirs publics.

Art. 8. — Les délibérations du Conseil d'administration relatives aux acquisitions, échanges et aliénations des immeubles nécessaires au but poursuivi par l'association, constitutions d'hypothèques sur lesdits immeubles, baux excédant 9 années, aliénations de biens dépendant du fonds de réserve et emprunts, ne sont valables qu'après l'approbation de l'assemblée générale.

Art. 9. — Les délibérations du Conseil d'administration relatives à l'acceptation des dons et legs ne sont valables qu'après l'approbation administrative donnée dans les conditions prévues par l'article 910 du Code civil et les articles 5 et 7 de la loi du 4 février 1901.

Les délibérations de l'Assemblée générale relatives aux aliénations de biens dépendant du fonds de réserve ne sont valables qu'après l'approbation du Gouvernement.

III. — Fonds de réserve et ressources annuelles.

Art. 10. — Le fonds de réserve comprend :

1° La dotation ;

2° Les sommes versées pour le rachat des cotisations ;

3° Le capital provenant des libéralités, à moins que l'emploi immédiat n'en ait été autorisé.

Art. 11. — Le fonds de réserve est placé en rentes nominatives sur l'État ou en obligations nominatives de chemins de fer dont le minimum d'intérêt est garanti par l'État.

Il peut être également employé à l'acquisition des immeubles nécessaires au but poursuivi par l'association.

Art. 12. — Les recettes annuelles de l'association se composent :

1° Des cotisations et souscriptions de ses membres ;

2° Des subventions qui pourront lui être accordées ;

3° Du produit des libéralités dont l'emploi immédiat a été autorisé; des ressources créées à titre exceptionnel et, s'il y a lieu, avec l'agrément de l'autorité compétente ;

4° Du revenu de ses biens.

IV. — Modification des Statuts et dissolution.

Art. 13. — Les Statuts ne peuvent être modifiés que sur la proposition du Conseil d'administration ou du dixième des membres titulaires, soumise au Bureau au moins un mois avant la séance.

L'Assemblée extraordinaire, spécialement convoquée à cet effet, ne peut modifier les statuts qu'à la majorité des deux tiers des membres présents.

Art. 14. — L'Assemblée générale, appelée à se prononcer sur la dissolution de l'association et convoquée spécialement à cet effet, doit comprendre, au moins, la moitié plus un des membres titulaires. Si cette proportion n'est pas atteinte, l'Assemblée est convoquée de nouveau, mais à 15 jours au moins d'intervalle, et cette fois elle peut valablement délibérer, quel que soit le nombre des membres présents. Dans tous les cas, la dissolution ne peut être votée qu'à la majorité des deux tiers des membres présents.

Art. 15. — En cas de dissolution volontaire, statutaire, prononcée en justice ou par décret, ou en cas de retrait de la reconnaissance de l'association comme établissement d'utilité publique, l'Assemblée générale désigne un ou plusieurs commissaires chargés de la liquidation des biens de l'association. Elle attribue l'actif net à un ou plusieurs établissements analogues, publics ou reconnus d'utilité publique.

Ces délibérations sont adressées sans délai au Ministre de l'Intérieur et au Ministre de l'Instruction publique.

Art. 16. — Les délibérations de l'Assemblée générale prévues aux articles 13, 14, 15, ne sont valables qu'après l'approbation du Gouvernement.

V. — Surveillance et règlement intérieur.

Art. 17. — Le président devra faire connaître, dans les trois mois, à la Préfecture, tous les changements survenus dans l'Administration ou la Direction.

Les registres et pièces de comptabilité de l'association seront présentés sans déplacement, sur toute réquisition du Préfet, à lui-même ou à un délégué.

Le rapport annuel et les comptes sont adressés chaque année au Préfet du département, au Ministère de l'Intérieur et au Ministère de l'Instruction publique.

Art. 18. — Un règlement préparé par le Conseil d'administration et approuvé par l'Assemblée générale arrête les conditions de détails propres à assurer l'exécution des présents Statuts.

Fait à Paris, le 15 juin 1922

Signé : A. Millerand.

Par le Président de la République,
Le Ministre de l'Intérieur,

Signé : Maunoury.

Pour ampliation,
Le Chef du Bureau du Cabinet,

Signé : Ardouin.

NOTICE BIOGRAPHIQUE

SUR

M. ÉMILIO NŒLTING

Par M. A. HALLER

Le 6 Août dernier s'éteignit doucement, à Meran, Emilio Nœlting, Membre d'Honneur de la Société chimique de France, Directeur honoraire de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse. Avec Nœlting disparait un des savants les plus féconds des cinquante dernières années, en même temps qu'un des maitres les plus écoutés et les plus honorés de ses disciples et de ses élèves.

Né le 8 Juin 1851, à Puerto del Plata, République de Saint-Domingue, Nœlting suivit sa famille, l'année d'après, à Hambourg où il fit ses études primaires.

A l'âge de 13 ans il se rendit à Paris comme élève du Collège Sainte-Barbe et du Lycée Louis-le-Grand, où il fut le condisciple de Gasquet et de M. Paul Bourget. Après avoir été reçu bachelier ès lettres, en 1869, et bachelier ès-sciences, en 1870, il passa avec succès l'examen d'entrée à l'École Centrale des Arts en Manufactures. Par suite des événements il se rendit à Zurich, où il fit d'abord une année de mécanique et de mathématiques, puis il entra dans la section de Chimie du Polytechnicum, en 1871, et en sortit avec son diplôme d'ingénieur chimiste, en 1873.

Il prépara ensuite sa thèse comme assistant de Victor Meyer d'abord, puis d'Émile Kopp. Muni de son Doctorat en 1875, il entra dans la teinturerie de soies de MM. Renard, Villet et Bunand, à Lyon, qu'il quitta en 1877 pour passer à l'usine de matières colorantes de MM. P. Monnet et Cie, à la Plaine, près Genève. C'est dans cette usine qu'il fit ses premières armes dans la technique des colorants et qu'il découvrit successivement l'érythrosine J (1875), le rose Bengale (1875), la Phloxine P (1875) et la cyanosine soluble à l'alcool (1876), tous dérivés de la fluorescéine.

Ces recherches et les nombreux comptes rendus, toujours marqués au coin d'une critique sûre et bien documentée, qu'il fit dans les journaux spéciaux, et en particulier dans le *Moniteur Scientifique* du Dr Quesneville, attirèrent de bonne heure l'attention des industriels de Mulhouse sur le jeune savant. Dès 1880, ils lui confièrent la Direction de l'École de Chimie, illustrée par les Schutzenberger, Rosenstiehl, Ch. Kopp, Goppelsrœder, etc... Ce que devint sous sa direction la célèbre École, aucun chimiste, aucun industriel producteur ou applicateur de colorants ne l'ignore.

Sa renommée fut bientôt mondiale, et par les travaux ininterrompus qui marquèrent la période qui s'écoula de 1880 à 1914 et par la qualité des élèves qu'elle forma sous l'impulsion de son Directeur. Nœlting mena en effet de front, et ses recherches et son enseignement qu'il donna en langue française jusqu'au moment (1888-1889) où une Administration ombrageuse et intolérante lui imposa de le faire en allemand. Malgré toutes les difficultés qu'elle lui suscita, Nœlting poursuivit sa tâche et resta fidèle à l'idéal élevé qui l'animait. Aussi, resté courageusement à son poste après la déclaration de la guerre, il ne tarda pas à être expulsé d'Alsace comme indésirable par l'ennemi. Il se réfugia en Suisse et mit aussitôt à la disposition de notre Industrie et de celle de l'Italie, notre alliée, son activité et ses précieuses connaissances dans le domaine des colorants artificiels. C'est à l'École de Chimie de Genève, où M. Amé Pictet lui offrit une généreuse hospitalité, qu'il collabora avec les maisons française et italienne auxquelles il fut attaché.

L'œuvre originale et personnelle de E. Nœlting s'échelonne d'une façon ininterrompue depuis sa promotion au Doctorat jusqu'à sa mort, c'est-à-dire sur une période de près de cinquante ans. Elle comprend des recherches de Chimie pure et de Chimie appliquée. (1)

A part quelques notes de Chimie minérale, notamment sur le phosphore arsenical et l'acide azothydrique dont, avec MM. Grandmougin et O. Michel, il a donné un mode de production très élégant, notre regretté collègue s'est surtout cantonné dans le domaine des composés aromatiques.

Ses premières recherches ont porté sur les acides benzènesulfo-

(1) On trouvera dans le volume intitulé « Histoire de l'École de chimie de Mulhouse publiée à l'occasion du 25e anniversaire de l'enseignement de M. le Dr Emilio Nœlting » la liste complète de ses travaux publiés à l'époque de son jubilé scientifique (Strasbourg, Imprimerie alsacienne, anciennement G. Fischbacher).

niques halogénés ou non halogénés. Elles ont abouti à quelques règles concernant la substitution de l'hydrogène du benzène par des éléments ou des radicaux.

D'autres ont été consacrées à l'étude de nombreux dérivés des triphényl, naphtyldiphényl, dinaphtylphényl, triquinoylméthanes et des colorants qui s'y rattachent.

Avec M. Reverdin d'abord, ensuite avec plusieurs de ses élèves, Nœlting a fait des recherches très approfondies sur le groupe de la naphtaline, recherches qui ont finalement abouti à la publication d'un mémoire puis, en collaboration avec son ami de Genève, d'une monographie sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés.

Les xylènes, ainsi que leurs produits de substitution, ont également retenu son attention. Ses recherches ont, en partie, eu pour résultat la mise au point d'un procédé pratique pour la séparation des trois carbures ortho, méta et para, dont le mélange constitue le xylol brut. Il nous a rendu les plus grands services pendant la guerre.

Nous devons encore citer ses divers mémoires et notes, parus en commun avec O. Witt ou M. Grandmougin, sur une série de composés azoïques et sur des corps appartenant au groupe des indazols.

Parmi les premiers, le rouge de Saint-Denis et l'écarlate foulon, étudiés et mis au point en commun avec Rosenstiehl, ont eu quelque vogue et ont fait l'objet d'une fabrication il y a une trentaine d'années.

Beaucoup de ces recherches ont été effectuées en collaboration avec ses élèves et, bien souvent, les résultats obtenus en commun ont fait l'objet de dissertations qui ont valu aux disciples le titre de docteur.

Sur les quatre-vingt-dix travaux originaux sortis de l'école de 1881 à 1914 sous la forme de dissertations, soixante-dix sont dus à l'inspiration de Noelting et ont été présentés sous la forme de thèses devant les Universités françaises et suisses.

Comme l'a fait observer E. Nœlting lui-même en 1920 « on se demandera sans doute pourquoi les thèses ont toutes été présentées à ces dernières Universités, quand celle de Strasbourg était à proximité et paraissait toute indiquée. La raison en est que les Allemands n'ont jamais voulu reconnaître à l'École de chimie, fondée par la Société industrielle, administrée par elle et par la ville, et échappant ainsi à leur influence directe, le caractère d'un établissement d'instruction supérieure, susceptible de faire

admettre les thèses de ses élèves à une Université allemande. Cet ostracisme ne nous a d'ailleurs pas empêchés de faire du bon travail, ainsi qu'on vient de le voir..... En dehors des quatre-vingt-dix thèses, il a été exécuté par le personnel enseignant de l'école et par des élèves un grand nombre de travaux scientifiques et industriels, deux cents pour le moins, qui ont été publiés dans le Bulletin de la Société industrielle et dans des recueils divers (1) ».

L'activité scientifique de E. Nœlting ne se borna pas à ses recherches de laboratoire. Très doué pour les langues (il parlait et lisait couramment l'allemand, l'anglais, le français et l'italien), notre ami était un assidu, un fervent de tous les Congrès scientifiques où il était question de chimie. Il trouvait dans la fréquentation des hommes de science un aliment précieux à sa curiosité toujours en éveil, et ne se refusait, d'autre part, jamais, soit à faire une communication sur un sujet qui l'intéressait, soit à exposer dans une conférence les vues nouvelles que lui suggéraient ses travaux ou ceux de ses nombreux élèves.

Notre Société a eu la bonne fortune de l'entendre plusieurs fois et c'est à la Sorbonne que, l'année passée, il a donné sa dernière conférence sur la naphtaline et ses dérivés.

En raison du milieu où il professait, en raison aussi de la nature de son enseignement et de la prédilection qu'il éprouvait pour les sujets qu'il étudiait et exposait, le champ si étendu et si pittoresquement varié des colorants organiques lui était particulièrement familier.

Il y évoluait avec une sûreté et une maîtrise incomparables et en connaissait tous les recoins. Aussi sa notoriété en la matière était-elle universellement reconnue et il n'y eut bientôt, dans le monde, plus de grande firme fabriquant les colorants artificiels, qui n'eut recours à ses lumières, quand elle avait un différend avec une de ses concurrentes. Nœltiug était, pour ainsi dire, l'arbitre obligatoire, tant était profond son savoir, sûr son jugement et assurée sa discrétion.

Ces controverses l'absorbaient souvent au delà de ses désirs, mais il nous a bien des fois déclaré qu'il devait à sa situation de Professeur, de Maître et de Directeur d'École, de ne pas rester étranger à ces différends, car ils lui procuraient l'occasion de

(1) Note sur les travaux scientifiques exécutés par les élèves de l'École supérieure de chimie de Mulhouse par M. Emilio Nœlting. (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, t. 86, p. 49-59, 1920).

pénétrer dans les usines et de se documenter sur place sur les méthodes et moyens employés par les Industriels pour effectuer leurs fabrications.

Tel fut le savant, tel fut le maître.

Les signalés services qu'il a rendus à la science et à notre pays lui ont valu les suffrages de tous ceux qui étaient en mesure d'apprécier son concours.

Il fut, au sein de notre Société, parmi les premiers, élu comme Membre d'honneur, et, lors du Jubilé de notre Compagnie, le Ministre de l'Instruction publique lui décerna la croix d'officier de la Légion d'honneur.

Quant à ses rapports avec ses amis, ses collègues et ses élèves, je ne puis mieux faire que de vous citer les paroles prononcées au Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse, par M. Albert Scheurer, à l'ouverture de la séance du 4 Octobre dernier :

« ... A une haute culture scientifique, Emilio Nœlling alliait un incomparable talent d'enseignement. Passé maître dans la science, il l'était aussi dans cet art si difficile qui réside dans la connaissance des hommes. Et c'est là la marque distinctive des grands chefs.

« La plus belle preuve de ces rares qualités se trouverait, à elle seule, dans l'affection et la reconnaissance que ses élèves n'ont jamais manqué de lui témoigner en toute occasion et que nous, ses collègues, nous lui avions vouées, car c'était l'homme qui, avant de penser à lui-même, pensait aux autres. »

LES COMPLEXES DU COBALT ; LES FORMULES DE WERNER, LEUR SIGNIFICATION EXPÉRIMENTALE

Conférence faite devant la Société Chimique de France (Section Lyonnaise) le 16 Juin 1922

Par M. P. JOB

Au point de vue de la plus ou moins grande complexité de leurs formules, on peut répartir les espèces chimiques en trois classes : les corps simples, les combinaisons simples, composés binaires ou sels simples et les combinaisons complexes, qui sont aux combinaisons simples ce que celles-ci sont aux éléments ou aux ions simples (1); en particulier on peut considérer ces complexes comme des produits d'addition de deux ou plusieurs combinaisons simples. C'est ainsi que l'on peut écrire l'alcool éthylique : $C^2H^4.H^2O$, formule dualistique qui n'est pas sans valeur, puisqu'elle rappelle le fait que l'éthylène peut être obtenu par déshydratation de l'alcool (2). Mais l'ensemble des propriétés de l'alcool ne correspond pas à l'existence d'éthylène et d'eau dans sa molécule et l'on préfère lui attribuer une formule unitaire qui ne met pas en évidence ces deux combinaisons simples. Il en est de même pour la plupart des corps organiques.

En chimie minérale, on a l'habitude d'étudier plus particulièrement les éléments et leurs combinaisons simples, mais il n'en existe pas moins de très nombreuses combinaisons complexes. Parmi celles-ci, les unes se rapprochent des complexes organiques en ce sens que leurs propriétés chimiques mettent peu en évidence les combinaisons simples qui entrent dans leur composition : c'est le cas de l'acide chloroplatinique ou du ferrocyanure de potassium. D'autres, au contraire, se comportent à très peu près

comme un mélange de combinaisons simples. Tels sont la plupart des sels doubles, des hydrates salins, des sels contenant de l'ammoniac. On peut, avec M. Georges Urbain, désigner ces dernières sous le nom de *combinaisons moléculaires*, les premières étant des *complexes parfaits*. Entre ces deux catégories existent une foule de combinaisons qui participent à la fois du caractère de ces deux classes extrêmes et que l'on peut appeler *complexes imparfaits* (3).

Les complexes parfaits sont thermodynamiquement instables; ils ne peuvent exister, les complexes minéraux comme les complexes organiques, que du fait d'un frottement, d'une contrainte chimique; ils se décomposent dès que la température est suffisamment élevée. Dans la chimie des éléments où cette contrainte existe peu et où règne l'équilibre chimique, le nombre des espèces est inévitablement très restreint; dans le domaine des complexes parfaits, au contraire, le nombre des composés définis est, pour ainsi dire, illimité. La chimie de ces complexes est donc caractérisée par le grand nombre des espèces et la fréquence des cas d'isomérie. Pour se reconnaître parmi cette foule de composés, il est nécessaire d'imaginer un système de formules de constitution.

En ce qui concerne la chimie organique, nous possédons, fondée sur la tétravalence du carbone, une systématique pour ainsi dire parfaite. Il s'est trouvé impossible d'appliquer les mêmes principes dans le domaine des complexes métalliques. Nous devons à Werner (4) (5) une systématique de ces composés, sinon parfaite tout au moins très satisfaisante et que je voudrais vous exposer rapidement en prenant comme exemple les complexes cobaltiques les plus simples. Werner a construit son système sur des bases théoriques dont je ne vous parlerai pas, je préfère me placer à un point de vue aussi purement expérimental que possible et passer sous silence les conceptions de valence principale et de valence secondaire qui me paraissent inutiles et difficilement compréhensibles.

Les complexes cobaltiques se préparent à partir des sels cobalteux que l'on oxyde, soit en présence d'ammoniaque, soit en présence d'autres réactifs. La plupart du temps cette oxydation est produite par l'oxygène de l'air, en général par barbotage. Le cobalt divalent passe à l'état trivalent et l'on obtient par une série d'opérations plus ou moins compliquées et selon le sel dont on est parti, tel ou tel chef de file d'une série de complexes, moins soluble, dans les conditions où l'on opère, que les autres composés

possibles. C'est ainsi que les nitrites donnent les sels de triammine, les carbonates les sels de tétrammine, les chlorures les sels de pentammine; en présence d'iode on aboutit aux sels d'hexammine. A partir du premier terme ainsi préparé, on obtient par double décomposition les autres sels de la même série. Enfin des composés plus compliqués prennent naissance à partir de ces combinaisons relativement simples. On a pu préparer ainsi un nombre d'espèces considérable. On peut compter, par exemple, plus de 100 complexes différents qui renferment à la fois le cobalt trivalent, le radical SO^4 et de l'ammoniac. Il est nécessaire d'avoir une idée directrice pour les classer.

Les complexes minéraux sont, en général, des électrolytes. C'est en solution aqueuse que l'on étudie surtout leurs propriétés; ce sont donc des propriétés d'ions; et d'ailleurs il semble bien qu'à l'état cristallisé les ions conservent encore leur individualité. Il est donc nécessaire pour donner à ces complexes des formules commodes de mettre en évidence leurs ions. Je voudrais, sur quelques exemples, vous montrer comment l'expérience peut nous guider dans cette voie.

Lorsque, après avoir oxydé par un courant d'air une solution ammoniacale de $CoCl^2$ et NH^4Cl, on la chauffe en présence d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité rouge violacé de chlorure purpuréo cobaltique, auquel l'analyse donne la formule $CoCl^3.5NH^3$ (6) (7) (8). Si, au contraire, on sature la solution oxydée par un courant de gaz chlorhydrique à 0°, que l'on précipite par l'acide oxalique ou par le pyrophosphate de soude et que l'on traite à froid par HCl, on obtient un sel d'un rouge plus pâle, qui correspond à la formule $CoCl^3.5NH^3.H^2O$ et que l'on appelle chlorure roséocobaltique (9) (10).

En chauffant sous pression le chlorure purpuréo en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium, on obtient le chlorure lutéocobaltique $CoCl^3 6NH^3$ (10).

Si le chlorure de cobalt est oxydé en présence de carbonate d'ammonium, on peut obtenir après évaporation et traitement par l'acide chlorhydrique, le chlorure diroséo : $CoCl^3.4NH^3.2H^2O$ (11).

Soit à partir du sel précédent ou du sulfate correspondant, soit directement à partir d'une solution ammoniacale de chlorure cobalteux, oxydée et traitée à froid par HCl, on prépare un sel vert, le chlorure praséocobaltique $CoCl^3.4NH^3$ (9) (12).

L'oxydation du chlorure de cobalt en solution, en présence de nitrite de potassium conduit enfin, selon les conditions et les traitements ultérieurs à l'un des deux composés suivants :

le cobaltinitrite de potassium $Co(NO^2)^6K^3$ (13) (14) ou le sel d'Erdmann (15) (16) (17) $Co(NO^2)^4K2NH^3$.

Le chlorure lutéo n'est pas un sel ammoniacal ordinaire. Il ne présente aucune odeur ammoniacale. L'ammoniac qu'il contient est difficilement éliminé soit par action de la chaleur soit par action des alcalis, si bien que pour en faire l'analyse il est préférable de faire un dosage d'azote, comme s'il s'agissait d'un composé organique. La tension de vapeur d'ammoniac du sel lutéo est donc extrêmement faible. D'autre part, le chlorure lutéo étant obtenu, une foule de réactions peuvent se produire qui conservent, avec le cobalt, les six molécules d'ammoniac. Il est à peu près impossible de passer d'un sel d'hexammine à un sel de pentamminine ou de tétrammine. Le « type » hexamminine se conserve. On rappelle ces faits en écrivant pour le chlorure lutéo, la formule $| CO(NH^3)^6 | Cl^3$. D'ailleurs l'azotate d'argent précipite à froid tout le chlore de ce chlorure.

Dans le cas du sel purpuréo au contraire, et si l'on opère à froid, on trouve que les deux tiers seulement du chlore sont précipités par le nitrate d'argent. On s'en rend compte facilement par un dosage volumétrique, en suivant la réaction par des mesures de conductibilité électrique (18). Si l'on opérait sur des quantités équivalentes de chlorures lutéo et purpuréo, on obtiendrait les courbes de titrage suivantes (*fig.* 1).

D'autre part, à concentrations équivalentes, une solution de chlorure purpuréo est moins conductrice qu'une solution de chlorure lutéo. C'est ainsi que pour une dilution de 1000 litres par molécule, les conductivités moléculaires à 25° sont pour le purpuréo de 260 (19) et pour le lutéo de 430 (20) environ. Il y a donc moins d'ions libres dans celui-là que dans celui-ci.

Une étude combinée des nombres de transport et des conductibilités, a montré, plus nettement encore, que deux atomes de chlore seulement sont, en solution, à l'état d'ions négatifs, le troisième atome faisant partie du cation (21).

Enfin, on peut, par double décomposition, obtenir, à partir du chlorure, d'autres sels, tels que le sulfate $Co(NH^3)^5ClSO^4$ (22), qui contiennent un atome de chlore et qui ne précipitent pas à froid par le nitrate d'argent. Ici encore le « type » chloropentammine se conserve et le chlorure purpuréo doit s'écrire $\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^5\\ Cl\end{matrix} \right| Cl^2$ (1)

De même, on attribue au chlorure praséo la formule

(1) L'ammoniac se comporte, dans ces sels, comme dans le sel lutéo.

$\left| CO \begin{matrix}(NH^3)^4 \\ Cl^2\end{matrix} \right| Cl$. Il laisse cependant précipiter à froid tout son chlore par l'azotate d'argent. Mais, si l'on opère très rapidement, on s'aperçoit que la précipitation totale n'est pas immédiate. Une solution fraîche de sel praséo est verte, elle devient très rapidement rouge violet (23). Le sulfate acide correspondant se conserve plus longtemps et sa précipitation par le nitrate d'argent ne se produit qu'avec un certain retard. De même la conductibilité moléculaire d'une solution d'un sel praséo, augmente avec le temps;

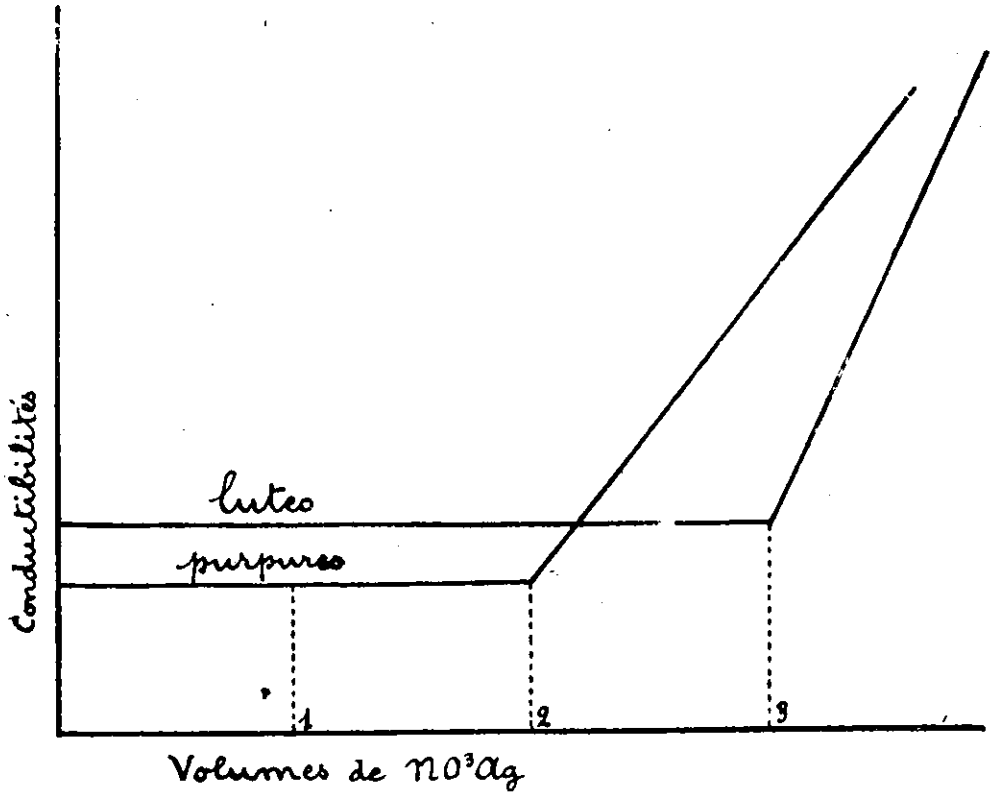


Fig. 1.

elle est au début de 120 environ pour le nitrate et de 190 environ pour le chlorure (24) (25), c'est-à-dire nettement inférieure à celle du chlorure purpuréo. Enfin, par double décomposition, on peut obtenir, à partir du chlorure par exemple, les autres sels de *dichloro* tétrammine. Tous ces faits justifient la formule précédente, mais c'est une formule limite qui ne s'applique, tout au moins en solution aqueuse, qu'au sel fraîchement préparé.

Enfin le cobaltinitrite de potassium et le sel d'Erdmann ne présentent pas les caractères des nitrites ordinaires, ils sont, en particulier, très résistants à l'action des acides, leurs conductibilités moléculaires sont respectivement voisines de 400 (quatre ions) et

de 100 (deux ions) et l'on écrit leurs formules :

$$\left| Co\,(NO^2)^6 \right| K^3 \quad \text{et} \quad \left| Co\,\begin{matrix}(NH^3)^2\\(NO^2)^4\end{matrix} \right| K\ (5)\ ^{(1)}$$

Si nous examinons les formules que nous avons attribuées aux cinq composés précédents et qui sont les formules les plus simples traduisant les faits expérimentaux, nous voyons que le cobalt est toujours accompagné dans l'ion complexe par 6 groupes, atomes, radicaux ou molécules d'ammoniac. Werner a admis que c'est une règle générale : la valence, ou indice de coordination du cobalt dans les complexes cobaltiques est égale à 6 (1), (2), (3), (4), (5).

Nous voyons également que la valence électrolytique des ions complexes se modifie selon leur constitution : l'ion lutéo est positif et trivalent, l'ion purpuréo divalent, l'ion praséo monovalent, l'ion diammoniotétranitro négatif et monovalent et l'ion hexanitro trivalent. Tout se passe comme si l'atome Co^{III} communiquait sa valence 3 à l'ion complexe dont il fait partie et si cette valence diminuait d'une unité chaque fois qu'un radical électronégatif monovalent s'introduit dans le complexe. Si donc ce complexe contient trois radicaux négatifs monovalents, si, par exemple, nous préparons le corps de formule $\left| Co\,\begin{matrix}(NH^3)^3\\(NO^2)^3\end{matrix} \right|$ (17), sa valence électrolytique doit être nulle. Ce n'est plus un sel, c'est un composé « non électrolyte », analogue, à ce point de vue, à un carbure d'hydrogène. En fait, ce composé a été obtenu ; sa conductibilité moléculaire, sans être nulle, est extrêmement faible (1,64) (26) ; elle augmente d'ailleurs avec le temps ; comme dans le cas du chlorure praséo, Werner admet, pour interpréter cette variation, qu'en solution la constitution de la cobaltitrinitrotriammine se modifie peu à peu, les ions NO^2 se libérant pour être remplacés par des molécules d'eau. Ici encore la formule de Werner est une formule limite.

En résumé les formules de Werner sont des formules ioniques, et sa systématique s'appuie sur deux règles fondamentales : 1° la valence de coordination de l'atome central est constante, et égale à 6 pour le cobalt cobaltique. La valence électrolytique de l'ion complexe est égale à la somme des valences électrolytiques de ses constituants.

(1) Dans tous ces complexes, le cobalt est lui-même dissimulé, en ce sens qu'il n'existe pas de réactifs de ce métal commun à tous ses complexes, sauf ceux qui, tels que les sulfures alcalins, le ramènent à l'état cobalteux.

Il nous reste à voir quels peuvent être ces constituants, c'est-à-dire quels sont les groupes qui peuvent se placer autour du cobalt dans l'ion complexe, qui peuvent se dissimuler et quelle est la signification expérimentale de cette dissimulation.

Nous avons déjà vu plusieurs exemples « d'ammines », c'est-à-dire de complexes où l'ammoniac est masqué. L'ammoniac peut être remplacé par d'autres composés azotés tels que la pyridine (27), l'hydroxylamine (28), l'éthylène- (29) et la propylène-diamine (30), la diméthylglyoxime (31), chaque molécule d'une diamine remplaçant deux molécules d'ammoniac. Ces complexes s'obtiennent soit par substitution de ces composés azotés à l'ammoniac, soit directement par des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour la préparation des ammines.

L'ammoniac peut également être remplacé, molécule pour molécule, par de l'eau. Nous avons vu, par exemple, qu'il existe un chlorure roséo dont la formule brute est $CoCl^3.5NH^3.H^2O$. Dans ce sel tout le chlore est précipitable à froid par l'azotate d'argent[1]; la conductivité moléculaire est voisine de 400 (26), c'est-à-dire à peu près égale à celle du chlorure lutéo; les trois atomes de chlore sont donc à l'état d'ions libres et la seule manière de conserver à l'indice de coordination du cobalt sa valeur 6 est d'écrire la formule du chlorure roséo : $\left| Co\begin{matrix}(NH^3)^5\\H^2O\end{matrix} \right| Cl^3$. Tous les sels roséo contiennent d'ailleurs au moins une molécule d'eau par atome de cobalt; le sulfate, par exemple, cristallise avec 5 molécules d'eau :

$$\left| Co(NH^3)^5 \right|^2 (SO^4)^3\ 5H^2O, \quad \text{ou} \quad \left| Co\begin{matrix}(NH^3)^5\\H^2O\end{matrix} \right|^2 (SO^4)^3\ 3H^2O \ (10)\ (18)$$

La formule de Werner n'aura de sens expérimental pour ce sulfate, que si l'on parvient à démontrer que deux de ces cinq molécules d'eau jouent un rôle particulier, c'est-à-dire si, parmi ces molécules d'eau on parvient à distinguer l'eau de constitution de l'eau de cristallisation. L'intérêt de cette discrimination est d'autant plus considérable, qu'un problème analogue se pose à propos de tous les corps hydratés, pour lesquels on ignore presque toujours la nature de la liaison entre l'eau et le reste de la molécule. Cet intérêt sera mon excuse d'insister peut-être un peu trop longuement, ce soir, sur cette question.

On sait depuis longtemps (32) que ces cinq molécules d'eau ne s'éliminent pas aussi facilement les unes que les autres. Il faut

[1] A condition qu'il ne soit préparé que depuis quelques jours.

porter le sel solide à une température assez élevée pour lui faire perdre ses dernières molécules d'eau; dans ces conditions la couleur se modifie et il paraît subir une transformation chimique profonde. Mais pour distinguer nettement le rôle des différentes molécules d'eau, il est nécessaire de déshydrater le sulfate roséo à température constante et de suivre au cours de cette déshydratation une de ses propriétés physiques ou chimiques.

Si, sur du sulfate roséo porté à 75°, on opère de temps en temps des prélèvements, et que l'on y dose à la benzidine le radical SO^4 libre (42), on peut construire une courbe donnant la proportion des SO^4 non dissimulés en fonction du nombre de molécules d'eau éliminées (18). On obtient, aux erreurs d'expérience près, deux

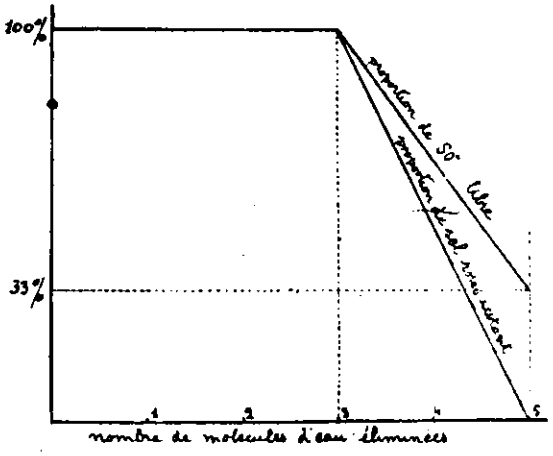


Fig. 2.

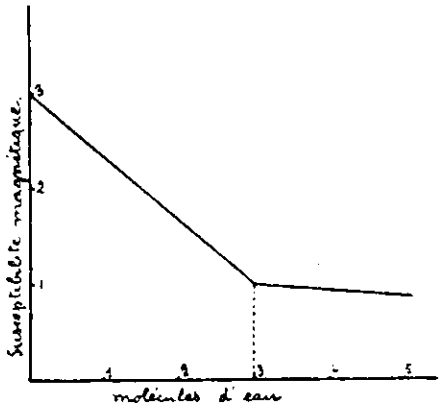


Fig. 3.

droites qui se coupent en un point correspondant au départ de trois molécules d'eau; tous les SO^4 restent libres tant que le sel n'a pas perdu ces trois molécules d'eau, ils se dissimulent ensuite peu à peu, à mesure que l'eau de constitution s'élimine. S'il était possible de poursuivre la déshydratation jusqu'au bout, on obtiendrait un sel ou les 2/3 du radical sulfurique seraient dissimulés (fig. 2).

On peut également doser la proportion de sulfate roséo restant à chaque instant dans le sulfate chauffé. Les résultats de ces mesures mettent encore en évidence le rôle particulier des deux molécules d'eau de constitution (18) (*fig.* 2); il en est de même de l'étude de la susceptibilité magnétique (18) (*fig.* 3).

Enfin ces composés « aquo », ces hydrines (1) sont caractérisés par leur facile hydrolyse :

$$\left|\begin{matrix} (NH^3)^5 \\ Co \\ H^2O \end{matrix}\right|^{+++} \rightleftarrows \left|\begin{matrix} (NH^3)^5 \\ Co \\ OH \end{matrix}\right|^{++} + H^+$$

Cette hydrolyse devient totale sous l'influence des alcalis, de

sorte que, si l'on ajoute peu à peu une solution de baryte, par exemple, à la solution d'un sel roséo, on le transforme en sel « hydroxo » :

$$\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ H^2O \end{matrix} \right|^{+++} + OH^- = Co \left| \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ OH \end{matrix} \right|^{++}\text{(1)} + H^2O$$

La concentration des ions OH reste extrêmement faible tant que l'on n'a pas ajouté un hydroxyle pour chaque ion roséo. On peut suivre cette action, soit par des mesures de conductibilité (18), (33), soit par des mesures de force électromotrice (34), les courbes obtenues sont caractéristiques de l'existence d'eau à l'intérieur de l'ion complexe en solution et permettent de faire une étude quantitative de l'hydrolyse (35). Il est possible également de déceler plus ou moins nettement l'eau de constitution au moyen des spectres d'absorption des solutions (36), du magnétisme des sels solides (37), de leur tension de vapeur (38) ; enfin l'étude de leur structure cristalline par les rayons X donnera, sans doute, des renseignements fort précieux sur cette question (39).

Quoi qu'il en soit, le fait de placer H^2O à l'intérieur de l'ion complexe a une signification expérimentale précise.

Deux, trois ou quatre molécules d'ammoniac peuvent ainsi être remplacées par un nombre égal de molécules d'eau. Enfin, on a signalé des cas ou l'ammoniac peut être remplacé par des molécules plus compliquées, mais ils ont été trop peu étudiées du point de vue expérimental, pour que nous nous y arrêtions (40) (5).

Nous avons déjà vu plusieurs exemples de composés où des atomes tels que Cl ou des radicaux tels que NO^2, monovalents se substituent dans l'ion complexe aux molécules d'ammoniac. On connaît de même des sels « bromo », « nitrato », « sulfocyano », etc., etc... Mais des radicaux plurivalents peuvent également se dissimuler. Une molécule d'ammoniac peut, par exemple, être remplacée dans la formule des sels d'hexammine par un groupe $SO^{4''}$. C'est ainsi que l'on connait un sulfate de cobaltisulfatopentammine de formule $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ SO^4 \end{matrix} \right|^2 SO^4$ (41) (18) dans lequel le groupe SO^4 est divalent au point de vue des valences électrolytiques (l'ion positif étant monovalent), mais monovalent au point de vue de l'indice de coordination. On peut, en effet, montrer, par un dosage au chlorhydrate de benzidine (42), (18) que les 2/3 de

(1) La dissimulation du radical OH dans l'ion hydroxo est caractérisée par la faiblesse des propriétés basiques des sels correspondants (18) (50) (51).

l'acide sulfurique sont dissimulés dans ce complexe. D'ailleurs le radical SO^4 dissimulé se conserve dans les substitutions ; c'est ainsi que l'on a préparé le bromure correspondant $\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^5\\ SO^4\end{matrix} \right| Br$ (41) dans lequel le chlorure de baryum ne produit pas de précipité à froid et dont la conductivité moléculaire est d'environ 120 (26), correspondant ainsi, comme celle des sels praséo, à l'existence de deux ions.

Mais certains radicaux divalents peuvent également, d'après Werner, remplacer deux molécules d'ammoniac. Ainsi, le chlorure de cobalticarbonatotétrammine a pour formule $\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ CO^3\end{matrix} \right| Cl$ (11), où le radical CO^3 est à la fois divalent et « dicoordonné ».

Dès lors on peut supposer, ou bien que certains radicaux divalents sont monocoordonnés et d'autres dicoordonnés, ou bien que tous ces radicaux sont tantôt mono, tantôt dicoordonnés. C'est pour décider entre ces deux hypothèses qu'ayant étudié avec soin le sulfate sulfatopentammine, je me suis proposé de préparer un sulfate sulfatotétrammine et d'en déterminer la constitution.

Soit à partir du sulfate diroséo (18), soit directement à partir du sulfate carbonatotétrammine (1), j'ai obtenu un sulfate acide sulfatotétrammine dont la formule doit s'écrire :

$$\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\end{matrix} \right|^2 SO^4, SO^4H^2, 3,5\,H^2O \quad \text{ou} \quad \left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\\ H^2O\end{matrix} \right|^2 SO^4, SO^4H^2, 1,5\,H^2O$$

selon que la valence de coordination de SO^4 est supposée être égale à 2 ou 1. A partir de ce sel acide, j'ai pu obtenir un sulfate neutre :

$$\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\end{matrix} \right|^2 (SO^4)^3, 4\,H^2O \quad \text{ou} \quad \left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\\ H^2O\end{matrix} \right|^2 (SO^4)^3, 2\,H^2O \ (18)$$

un nitrate :

$$\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\end{matrix} \right| NO^3, H^2O$$

et un bromure :

$$\left| Co \begin{matrix}(NH^3)^4\\ SO^4\end{matrix} \right| Br, H^2O \ (2)$$

(1) En dissolvant 10 gr. de sulfate carbonatotétrammine dans 40 cc. d'une solution sulfurique à 200 gr. d'acide par litre, en évaporant au bain-marie, puis dans le vide sec, j'obtiens un poids à peu près égal du sulfate acide sulfato.

(2) Ces deux sels n'ont pas encore été décrits.

Si les sulfates de cobaltammines cristallisent souvent avec de l'eau, il n'en est pas de même des bromures et des nitrates; il n'existe, à ma connaissance, aucun nitrate de cobaltammine contenant de l'eau de cristallisation. De sorte que l'existence d'une molécule d'eau, dans les formules des deux composés précédents, molécule d'eau qui ne s'élimine d'ailleurs et très lentement que vers 100°, semble indiquer que l'ion sulfatotétrammine doit être écrit : $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^4 \\ SO^4 \\ H^2O \end{matrix} \right|^+$. J'ai cru en trouver une autre preuve dans l'action de la baryte sur le sulfate acide, action que l'on peut suivre par des mesures soit de conductibilité (18) soit de force électromotrice. Même après la neutralisation de l'acide et à 0°, il n'apparaît pas dans la solution d'ion OH libre, et ce phénomène, analogue à celui que nous avons vu se produire pour le sulfate roséo, provient sans doute de la même cause, c'est-à-dire de l'existence d'eau de constitution. Il faudrait, pour résoudre complètement la question, l'aborder par d'autres méthodes, mais, dès à présent, la variabilité de la valence de coordination de SO^4 parait douteuse; il serait fort intéressant d'étudier le même problème pour d'autres radicaux divalents (CO^3,C^2O^4).

Enfin, on connaît de nombreux composés où l'ion complexe contient plusieurs atomes de cobalt (4), (5). Mais leur étude, qui n'a d'ailleurs pas été très poussée au point de vue expérimental, nous entraînerait trop loin.

J'ai essayé de montrer, dans les exemples qui précèdent, comment on peut déterminer par l'expérience la constitution des complexes cobaltiques et jusqu'à quel point les formules de Werner représentent les propriétés tant physiques que chimiques de ces composés. Ces formules permettent en outre d'interpréter les nombreux cas d'isomérie connus, dont je me contenterai de vous signaler quelques-uns parmi les plus simples.

Au bromure sulfatopentammine, dont j'ai parlé précédemment, sel rouge violet, où le radical SO^4 est masqué : $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ SO^4 \end{matrix} \right| Br$ (4), correspond, par exemple, le sulfate bromopentammine violet sombre où le brome est dissimulé : $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ Br \end{matrix} \right| SO^4$ (43) (isomérie ou métamérie d'ionisation).

Au chloroplatinate ou mieux platihexachlorure de cobaltisulfatopentammine $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ SO^4 \end{matrix} \right|^2 PtCl^6.2H^2O$ (41), rouge orangé où le

radical SO^4 est masqué, correspond un sulfate, chloroplatinate roséo $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ H^2O \end{matrix} \right| \begin{matrix} {}^2(SO^4)^2 \\ PtCl^6 \end{matrix}$ (44) jaune rougeâtre où ce radical est libre (isomérie d'hydratation.)

De même, on connaît 7 complexes différents, isomères ou polymères de même formule brute : $Co(NO^2)^3, 3NH^3$ (1) ; ce sont :

la cobaltitrinitrotriammine $\left| Co \begin{matrix} (NO^2)^3 \\ (NH^3)^3 \end{matrix} \right|$ (17)

le cobaltidiammoniotétranitrite de cobaltidinitrotétrammine

$$\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^2 \\ (NO^2)^4 \end{matrix} \right| \left| Co \begin{matrix} (NH^3)^4 \\ (NO^2)^2 \end{matrix} \right| \quad (17)$$

le cobaltidiammoniotétranitrite de cobaltinitropentammine :

$$\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^2 \\ (NO^2)^4 \end{matrix} \right|^2 \left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ NO^2 \end{matrix} \right| \quad (17)$$

le cobaltidiammoniotétranitrite de cobaltihexammine :

$$\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^2 \\ (NO^2)^4 \end{matrix} \right|^3 \left| Co(NH^3)^6 \right| \quad (45)$$

le cobaltihexanitrite de cobaltihexamine :

$$\left| Co(NO^2)^6 \right| \left| Co(NH^3)^6 \right| \quad (17)$$

le cobaltihexanitrite de cobaltinitropentammine :

$$\left| Co(NO^2)^6 \right|^2 \left| Co \begin{matrix} (NH^3)^5 \\ NO^2 \end{matrix} \right|^3 \quad (45)$$

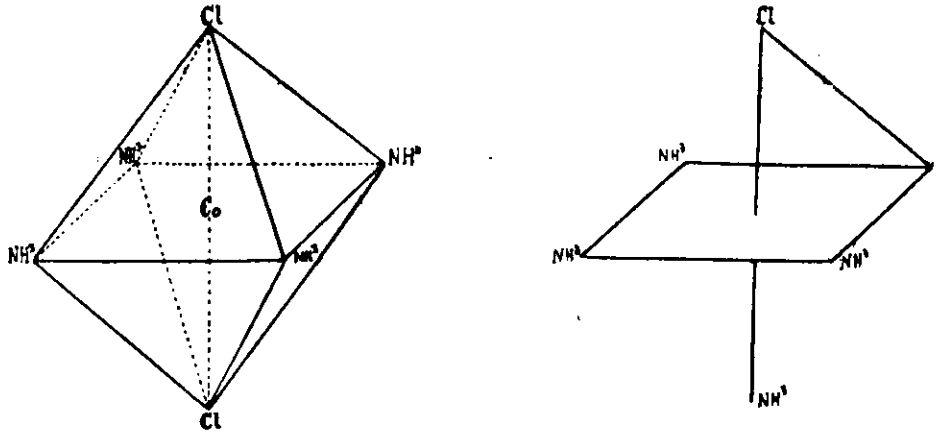
et le cobaltihexanitrite de cobaltidinitrotétrammine

$$\left| Co(NO^2)^6 \right| \left| Co \begin{matrix} (NH^3)^4 \\ (NO^2)^2 \end{matrix} \right|^3 \quad (45)$$

(isomérie de coordination).

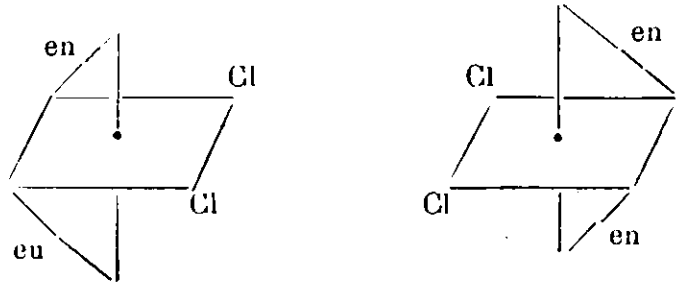
Mais il existe d'autres isomères qui ne peuvent pas s'interpréter par les formules de Werner, telles que nous les avons vues jusqu'à présent. C'est ainsi qu'à la série des sels praséo $\left| Co \begin{matrix} (NH^3)^4 \\ Cl^2 \end{matrix} \right| X$, correspond une série de sels violets, les sels violéo, de même constitution (5), (25), (17), et qu'il existe deux séries de sels dinitrotétrammine, les sels flavo et les sels crocéo (5), (17), (25). Werner a expliqué ces isomères, en suppo-

sant que les 6 groupes coordonnés se répartissent dans l'espace aux sommets d'un octaèdre régulier dont l'atome de cobalt occupe le centre :



les deux isomères correspondent aux cas où les deux atomes de chlore, par exemple, sont aux extrémités d'une même arête (cis ou 1.2) ou aux extrémités d'une même diagonale (trans ou 1.6).

Les complexes où les $4NH^3$ sont remplacés par 2 molécules d'éthylènediammine présentent les mêmes isoméries (5), (46) [1]. Considérons par exemple un sel de ciscobaltidichlorodiène : $Co\begin{matrix}en^2\\Cl^2\end{matrix}\Big|X$ [2], son ion complexe se formule :



où la molécule d'éthylènediamine sature deux valences de coordination voisines. On voit facilement que la formule symétrique de celle-ci par rapport à un plan perpendiculaire à la feuille n'est pas superposable à la première. Par analogie avec ce qui se passe dans la chimie du carbone, Werner a admis qu'il devait exister, correspondant à ces deux formules, deux isomères doués du pouvoir rotatoire. Il est arrivé à séparer les deux inverses optiques

(1) Le symbole « en » représente une molécule d'éthylène-diamine.

(2) Il existe en réalité 4 sels de formule $\left|Co\begin{matrix}(NO^2)^2\\en^2\end{matrix}\right|X$, 2 sels dinitro et 2 sels dinitrito, « isomérie saline » analogue à celle des éthers nitreux et des dérivés nitrés organiques.

par l'emploi des acides camphosulfoniques et bromocamphosulfoniques, ou plutôt de leurs sels d'argent. L'action des acides minéraux sur les camphosulfonates actifs, donnait les sels actifs ordinaires (chlorure, bromure, nitrate, etc...) En solution à 0,25 0/0 le pouvoir rotatoire moléculaire était de 607° (47).

Werner a pu préparer, d'une manière analogue, un très grand nombre d'isomères optiques, la plus grande difficulté de ces séparations étant la racémisation, en général extrêmement rapide, des complexes actifs. Un certain nombre de ces isomères ne renferment pas de carbone; tel est le bromure de tétracobaltihexoldodécammine $\left| Co\left[Co\begin{matrix}(NH^3)^4OH\\OH\end{matrix}>\right]^3 \right| Br^6$ dont la rotation moléculaire est de 47475° (48). D'autres ont des formules beaucoup plus simples; je citerai comme exemple, bien que n'appartenant pas à la chimie du cobalt, le chromioxalate de potassium $| Cr(C^2O^4)^3 | K^3, 4H^2O$ dont le pouvoir rotatoire moléculaire est égal à 5897° (49).

La prévision et la découverte de ces isomères optiques a consacré définitivement la systématique de Werner, en en démontrant la fécondité. Non seulement cette systématique est un excellent moyen de classer les complexes parfaits, mais elle donne encore à ces complexes des formules de constitution qui représentent la plupart de leurs propriétés. On ne peut cependant pas espérer que ces formules soient une image parfaite de la réalité. Nous ne saurions, en effet, demander à la nature de se plier exactement aux exigences de notre esprit, ni à une formule unique et rigide, de représenter parfaitement la variété et la mobilité des aptitudes d'une espèce chimique. Plus les phénomènes d'équilibre sont fréquents dans l'histoire des composés étudiés, plus nombreux sont les faits que nos formules interprètent mal, et si, avec Werner, nous essayons d'étendre sa systématique à toute la chimie, nous la voyons s'éloigner peu à peu de la réalité à mesure que les complexes deviennent plus imparfaits, et perdre pour ainsi dire toute signification expérimentale dans le cas des combinaisons moléculaires. Mais elle conserve toute sa valeur dans un domaine, qui, plus restreint sans doute que ne le pensait son auteur, n'en comprend pas moins toute la chimie du platine et de ses congénères, celle de l'or, du fer, du cobalt et du chrome trivalents et qui, par delà les composés de l'argent, du cuivre et du mercure, s'étend jusqu'à ceux du plomb et de l'étain et peut-être du cadmium, du zinc et de l'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Urbain. — Les disciplines d'une science, 1921.
2. G. Urbain. — La question des complexes de la chimie minérale. Conférence faite à la Société chimique. Bull., t. **27**, p. 81 ; 1920.
3. G. Urbain et A. Sénéchal. — Introduction à l'étude des complexes.
4. Werner. — Neuere Auschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.
5. Weinland. — Einführung in die Chemie der Komplex verbindungen
6. Claudet. — Phil. Mag. (4), t. **2**, p. 253; 1851. — Ann. Chem. Phys. (3), t. **33**, p. 483 : 1851.
7. Genth. — Ann. Lieb., t. **80**, p. 275; 1851.
8. Frémy. — Ann. Chem. Phys. (3), t. **34**, p. 90 et t. **35**, p. 257; 1853.
9. Gibbs et Genth. — Researches on the ammonia cobaltbases, 1856.
10. Jorgensen. — Zeitsch. f. anorg. Chem., t. **17**, p. 452 ; 1898.
11. Jorgensen. — Zeitsch. f. anorg. Chem., t. **2**, p. 279; 1892.
12. Jorgensen. — Zeitsch. f. anorg. Chem., t. **14**, p. 416 ; 1897.
13. Fischer. — Ann. Pogg., t. **74**, p. 115; 1848.
14. Erdmann. — Zeit anal. Chem., t. **5**, p. 396; 1866.
15. Erdmann. — J. f. prakt. Chem., t. **97**, p. 406, 1866.
16. Jorgensen. — J. f. prakt. Chem. (2), t. **23**, p. 27 et **233**; 1880.
17. Werner. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **15**, p. 143; 1897.
18. P. Job. — Recherches sur quelques cobaltammines (Thèse Paris, 1921).
19. Werner et Miolati. — Zeit. f. physik. Chem., t. **14**, p. 511; 1894.
20. Werner et Miolati. — Zeit. f. physik. Chem., t. **38**, p. 352; 1901.
21. Lorentz. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **95**, p. 340; 1916.
22. Jorgensen. — J. f. prak. Chem., t. **18**, p. 209; 1878.
23. Werner et Klein. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **14**, p. 28; 1897.
24. Werner et Miolati. Zeit. f. physik. Chem., t. **12**, p. 35; 1893.
25. Werner. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **8**, p. 164; 1895.
26. Werner et Miolati. — Zeit. f. phys. Chem., t. **21**, p. 227, 1896.
27. Voir, par exemple, Werner. — D. ch. G., p. 468; 1907.
28. Voir, par exemple, Werner. — D. ch. G., p. 893; 1905.
29. Voir, par exemple, Jorgensen. — J. f. prak. Chem. (2), t. **39**, p. 8; 1889 et t. **41**, p. 440 ; 1890. — Werner. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **21**, p. 229; 1899. — Werner. — D. ch. G., t. **40**, p. 265; 1907.
30. Voir, par exemple, Werner. — D. ch. G., p. 2225; 1907.
31. Voir, par exemple, Tschugaeff. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **46**, p. 160; 1905.
32. Jorgensen. — J. f. prakt. Chem. (2), t. **29**, p. 409; 1884.

33. P. Job. — C. R., t. **170**, p. 813; 1920.
34. P. Job. — C. R., t. **174**, p. 613; 1922.
35. P. Job. — C. R., t. **174**, p. 943; 1922.
36. Matsuno. — J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, t. **41**, p. 10; 1921. — G. Urbain et Y. Shibata. — C. R., t. **157**, p. 593; 1913.
37. Mlle Feytis. — C. R., t. **152**, p. 1578 et t. **153**, p. 668; 1911. — Rosenbohr. — Zeit. physik. Chem., t. **93**, p. 693; 1919.
38. Sénéchal. — Etude physicochimique des sels chromiques; conférence à la Société de chimie physique, p. 7; 1913.
39. Wyckeff. — Am. J. of Sc., t. **1**, p. **138**; 1921 et t. **50**, p. 317; 1920; J. Am. chem. Soc., t. **43**, p. 2292; 1921; et t. **42**, p. 1100; 1920; t. **44**, p. 30 et 1239; 1922.
40. Werner. — Lieb. Ann., t. **386**, p. 1; 1912.
41. Jorgensen. — J. f. prakt. Chem. (2), t. **31**, p. 262; 1885.
42. P. Job et G. Urbain. — C. R., t. **170**, p. 843; 1920.
43. Jorgensen. — J. f. prakt. Chem. (2), t. **19**, p. 49; 1879.
44. Jorgensen. — J. f. prakt. Chem. (2), t. **31**, p. 49; 1885.
45. Jorgensen. — Zeit. f. anorg. Chem., t. **5**, p. 178; 1894.
46. Werner. — D. ch. G., t. **34**, p. 1705 et 1745; 1901.
47. Werner. — D. ch. G., t. **43**, p. 3279; 1911; t. **44**, p. 1887, 2415, 3132; 1911; t. **45**, p. 121, 433, 1228; 1912; t. **47**, p. 2179; 1914.
48. Werner. — D. ch. G., t. **47**, p. 3087; 1914.
49. Werner. — D. ch G., t. **45**, p. 3061; 1912.
50. Werner. — D. ch. G., t. **40**, p. 4098; 1907.
51. Lamb et Yngre. — J. Am. chem. Soc., t. **43**, p. 2352; 1921.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCES-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1922.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. A. GRAMMONT, ancien chef du Laboratoire central de la Société de Saint-Gobain, 22, rue Montessuy, Paris, 7e ;

M. Marius BADOCHE, ingénieur-chimiste I. C. P., 6, rue Ferdinand-Fabre, Paris, 15e ;

M. Hans SCHINDLER, 15, rue Greuze, Paris, 16e ;

M. John RAVEN JOHNSON, doctor of philosophy, 40, rue des Écoles, Paris ;

Sont nommés membres non résidants :

M. MONLÉDOUS, pharmacien de 1re classe à Trie-sur-Baïse (Hautes-Pyrénées ;

M. GAY-LUSSAC, chez M. Egli, rue de l'Essonne, à Ballancourt (Seine-et-Oise) ;

M. Mariano SESÉ Y VILLANUEVA, professeur de chimie minérale à la Faculté des Sciences de l'Université de Salamanque, Paseo de las Camelitas, Villa Maria, Salamanque (Espagne) ;

M. Felipe JUSTO, étudiant en chimie, Viamonte 920, à Buenos-Ayres (Argentine) ;

M. Eugenio LABIN, étudiant en chimie, Zabala 2458, à Buenos-Ayres (Argentine);

M. Venancio DEULOFEU, étudiant en chimie, Rivadavia 5758, à Buenos-Ayres (Argentine);

M. Carlos ABELEDO, Cabildo 830, à Buenos-Ayres (Argentine);

M. Luis BOUTTIER, chimiste, calle Tres Cruces 4365, à Buenos-Ayres (Argentine);

M. Simon-Jean ESCHENBRENNER, docteur en pharmacie, 10, Grand' place à Aniche (Nord), présenté par MM. DELÉPINE et DELABY;

Mlle RESSY, ingénieur-chimiste, licenciée ès sciences, à Besançon;

M. Zénophon CHAHOVITCH, docteur ès sciences et docteur en médecine, laboratoire de physiologie de la Faculté des Sciences de Belgrade;

M. Auguste KIRCHENSTEIN, professeur agrégé, Pùskina bulvaris, 9, à Riga (Lettonie);

M. le Dr Atherton SEIDELL, Hygienic Laboratory, U. S. Public Health Service à Washington, D. C. (U. S. A.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Jean SOLARI, licencié ès sciences, 42, rue Boursault, Paris;

M. André PAIN, élève au laboratoire de chimie minérale du Collège de France, 11, rue Cassette, Paris, 6e;

présentés par MM. C. MATIGNON et G. CHAUDRON.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Ichiro MIYAGAWA, chargé de conférences de chimie appliquée à l'Université de Kiushu, Fukuoka (Japon), présenté par MM. Hiroshi NOMURA et V. GRIGNARD;

M. Henry NEBOVIDSKY, ingénieur chimiste de l'Institut de recherches du Ministère de l'agriculture, Svihanka 4, Prague-Vinohrauy (Tchécoslovaquie);

M. J. GOLSE, professeur à l'École de médecine, boulevard Victor-Hugo, 26, à Bordeaux, présenté par MM. DENIGÈS et BARTHE;

M. JOLIET, ingénieur aux Établissements Kuhlmann, 122, rue de Lille, à Saint-André-lès-Lille, présenté par MM. MEYER et AGULHON;

M. le Dr Charles SANNÉ, préparateur à la Faculté de médecine, 5, rond-point Bugeaud, Paris 16e, présenté par MM. MOUREU et DESGREZ;

M. Henri DÉEL, licencié ès sciences, chimiste des hôpitaux de Cannes, 1, rue de Suffren, à Cannes, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Betterave et Sucrerie de betterave, par E. Saillard.

Le tétraphosphate, de J. Campardou.

Un pli cacheté (n° 328) a été déposé à la date du 24 novembre 1922, par M. Delépine et Mlle Duchesne.

M. le Président annonce la mort de L. Tschugaeff, dans les termes suivants :

J'ai le regret de vous annoncer le décès d'un de nos membres étrangers : le professeur Leo Tschugaeff, de l'Université de Pétrograd, mort du typhus, à Wologda, à l'âge de 50 ans.

Né en 1872, Tschugaeff avait fait ses études à l'Université de Moscou et devint, en 1894, assistant à l'Institut de bactériologie. Nommé en 1900, professeur à l'Institut technique de Moscou, il fut désigné en 1908, comme professeur de chimie inorganique à l'Université de Pétrograd.

Ses premières recherches sont relatives à l'activité optique des composés organiques. Il entreprit ensuite des travaux importants dans la série terpénique et découvrit une méthode de transformation des alcools en carbures éthyléniques, par l'intermédiaire des éthers xanthogéniques. C'est à ce moment que débutent ses études sur les complexes et, tout d'abord, sur les complexes organiques sulfurés ; il montra que la possibilité d'une réaction de cyclisation favorise la formation d'un complexe. C'est à lui qu'on doit également l'emploi de la diméthylglyoxime pour la séparation du nickel, sous forme de complexe. Enfin, soit seul, soit en collaboration avec ses élèves, il publia de nombreux mémoires sur les complexes des métaux du groupe du platine.

La mort de Tschugaeff est une perte pour la science, perte particulièrement douloureuse pour les savants russes qui subissent de si dures épreuves et auxquels la Société chimique de France adresse l'expression de sa vive sympathie.

Sur l'allotropie du tellure.

M. Damiens expose le résultat de ses recherches *sur l'allotropie du tellure*. Ce phénomène a été souvent mis en vedette pour rapprocher le tellure du soufre et du sélénium. Et cependant les faits connus paraissent peu nets, dans l'ensemble, pour le tellure. De plus, l'application que MM. Cohen ett Kröner ont voulu faire à cet élément d'une théorie nouvelle de l'allotropie dite « dyna-

mique », met encore plus d'obscurité dans la question. Cette théorie veut expliquer les divergences des résultats numériques obtenus, par des auteurs différents, pour une propriété physique donnée (densité, point de fusion, etc.). Elle fournit en même temps une explication nouvelle du phénomène d'allotropie.

Toute phase solide d'un corps donné serait constituée par deux espèces de molécules en équilibre. L'allotropie aurait donc une cause chimique, puisqu'elle serait due à des variations de condensation moléculaire. Les deux sortes de molécules pourraient former des solutions solides dont la concentration en l'une et l'autre des deux molécules varierait avec la température. Par des échauffements et des refroidissements rapides, il pourrait arriver que les équilibres n'aient pas le temps de se déplacer normalement. La fusion, la transformation allotropique seraient des phénomènes non plus monovariants, mais bien divariants (variables avec la pression et avec la concentration relative des deux espèces de molécules). Par suite les « constantes physiques » déterminées sur un corps solide (point de fusion, densité, par exemple) n'auraient pas la valeur de véritables « constantes », comme l'admettent généralement les chimistes.

M. Damiens met en évidence le fait que les expériences décrites par MM. Cohen et Kröner pour illustrer le point de vue précédent sur le tellure ne sont pas démonstratives.

Il montre d'abord que les courbes d'échauffement et de refroidissement du tellure pur dans le vide sont parfaitement régulières jusqu'à la fusion. Ce corps ne présente donc pas de point de transformation à l'état solide.

En vue de répéter les expériences de MM. Cohen et Kröner, il a étudié une méthode de détermination rapide et sûre de la densité des corps solides (sensibilité 1/3000 environ). Par la mesure de la densité du tellure obtenu de diverses manières, on ne peut distinguer que deux formes : l'une cristallisée, l'autre amorphe. La densité vraie du tellure cristallisé est 6,310 à 15°/15° : on l'obtient ainsi, en aiguilles, par vaporisation. Par fusion, on l'obtient en cristaux de densité 6,235, mais cette dernière valeur n'est qu'une densité apparente. Par chauffage dans le vide, en effet, et à différentes températures, la densité 6,310 est toujours invariable, tandis que la densité des autres produits (6,235) s'accroît lentement et tend vers la précédente.

Le tellure amorphe se transforme par chauffage en cristallisé, avec une vitesse qui croît avec la température. Cette transformation est irréversible. Elle est de plus exothermique.

Berthelot et Fabre ont cependant déduit de mesures calorimétriques que la cristallisation du tellure amorphe était endothermique. Les mesures nouvelles, qu'a réalisées ici M. Damiens, l'ont conduit à confirmer son premier résultat et à mettre en évidence l'équation suivante de transformation :

$$\text{Tellure amorphe} \rightarrow \text{Tellure cristallisé} + 2^{Cal},63$$

Cette équation exprime la seule transformation, irréversible d'ailleurs, que l'on puisse observer sur le tellure solide.

La théorie de l'allotropie dynamique n'est donc pas acceptable et les constantes physiques du tellure gardent leur sens classique.

Un mémoire détaillé sera publié aux *Annales de chimie*.

Transpositions dans la série des alcoylhydrobenzoïnes et des dialcoylphénylglycols. Rôle du phényle ; influence de l'alcoyle ; nature du radical migrateur.

M. Tiffeneau expose les résultats nouveaux obtenus en collaboration avec M. Orékhoff et Mlle Lévy concernant les transpositions hydrobenzoïniques et semipinacoliques.

Il rappelle que les acides dilués transforment à chaud les alcoylhydrobenzoïnes et les dialcoylphénylglycols en aldéhydes par migration d'un phényle (transpositions hydrobenzoïniques et semihydrobenzoïniques). Cette réaction, qui comporte une élimination de l'*oxhydryle tertiaire*, régulièrement le plus instable, constitue le mode normal de déshydratation de ces glycols ; il a été constaté en effet que, dans de nombreux cas, elle peut avoir lieu sans l'intervention d'agents acides ou autres, mais par simple distillation à la pression ordinaire.

Avec l'acide sulfurique concentré, on n'obtient jamais les aldéhydes ci-dessus, mais tantôt des cétones non transposées, formées par déshydratation vinylique comme le font les glycols acycliques, tantôt des cétones transposées résultant de l'élimination de l'*oxhydryle secondaire*, normalement le plus stable ; de plus, le radical migrateur peut être aussi bien un alcoyle qu'un phényle (cependant ce dernier l'emporte toujours sur le premier, quand ces deux radicaux sont opposés) : la migration n'est donc plus nécessairement phénylique, mais la transposition conserve son caractère spécial dû à la nature cyclique des hydrobenzoïnes et des dialcoylphénylglycols.

L'étude approfondie des réactions obtenues, en faisant varier les divers radicaux substituants, a conduit aux conclusions suivantes :

1° Le radical phényle est indispensable pour l'obtention des

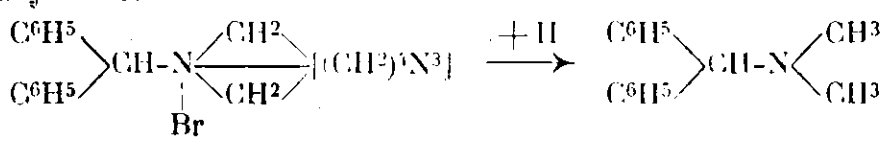
transpositions dans la série des hydrobenzoïnes ou des dialcoylphénylglycols; la migration des rádicaux phényles ou alcoyles, nécessitée par la déshydratation de la fonction alcool secondaire ou tertiaire, est subordonnée à la *présence d'un phényle* au voisinage immédiat de la fonction alcool secondaire;

2° Dans le cas de l'action de l'acide sulfurique concentré, l'instabilité de l'oxydryle secondaire, normalement plus stable que le tertiaire, est due, d'une part, à la nature du réactif qui, probablement en s'additionnant, modifie la répartition des affinités ; d'autre part, à l'influence des radicaux alcoylés substituants dont la capacité de saturation ou capacité affinitaire (Affinitàts beanspruchung de Meerwein) est variable. En effet, avec les radicaux à faible capacité de saturation (isopropyle, cyclohexyle, benzyle), l'oxydryle tertiaire voisin se trouve renforcé et c'est l'oxhydryle secondaire qui s'élimine et provoque la transposition semipinacolique. Avec les radicaux à forte capacité de saturation (méthyle, isobutyle phényle), l'oxydryle tertiaire est affaibli et c'est lui qui s'élimine en provoquant la déshydratation vinylique. Avec les radicaux intermédiaires, on obtient simultanément les deux réactions;

3° Dans les transpositions semipinacoliques et pinacoliques, lorsque les deux radicaux voisins de l'oxydryle tertiaire sont différents, on constate qu'ils ne sont pas également aptes à la migration; le plus souvent un seul radical émigre ; l'ordre dans lequel se rangent les radicaux est le suivant phényle > benzyle ou éthyle > méthyle > pseudobutyle. Il n'est pas encore possible de préciser quelles sont les causes de ces aptitudes migratrices variables des divers radicaux.

Sur les amines tertiaires dérivées de la benzhydrylamine.

Dans une précédente communication (séance du 24 février 1922), M. Sommelet avait décrit une méthode, étudiée en collaboration avec M. Guioth, de préparation des amines tertiaires contenant le groupement $-N(CH^3)^2$; cette méthode consistait à faire réagir, à chaud, l'acide formique, sur les sels quaternaires d'hexaméthylène-tétramine, qui se transforment à la suite d'une véritable hydrogénation. Le produit d'addition du diphénylbromométhane à l'hexaméthylène-tétramine donne ainsi naissance à l'amine tertiaire diméthylée correspondant au diphénylcarbinol, la diméthylbenzhydrylamine :



M. Sommelet indique les particularités qu'il a observées, en essayant de transformer en iodométhylates ou bromométhylates, par chauffage avec une solution méthylique de CH^3I ou de $CH^3.Br$, la base précédente et d'autres de constitution analogue : la diéthylbenzhydrylamine, la benzhydrylpipéridine et l'éthylbenzylhenzhydrylamine.

L'iodure de méthyle ne fournit pas l'iodométhylate seul, mais toujours accompagné de l'iodhydrate de l'amine mise en œuvre et cela en quantité croissante quand on passe de la première base à la dernière ; il y a de plus production d'un gaz et d'amine grasse volatile.

Le bromure de méthyle ne donne, dans aucun cas, le bromométhylate, mais toujours le bromhydrate de la base. Son action, étudiée de façon plus approfondie sur la diméthylbeuzhydrylamine, conduit à un mélange où l'on reconnaît la présence de l'oxyde de méthyle, du bromhydrate de la base mise en réaction, d'éther oxyde méthylique du benzhydrol et de bromhydrate de triméthylamine.

La formation d'oxyde de méthyle s'explique par l'entrée en réaction mutuelle de CH^3Br et de CH^3OH, facilitée par la présence de l'amine tertiaire :

$$CH^3Br + CH^3OH + (C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^2$$
$$= CH^3\text{-}O\text{-}CH^3 + (C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^2, HBr$$

La production de l'éther-oxyde $(C^6H^5)^2CH.OCH^3$ résulte de la décomposition du bromométhylate de benzhydrylamine qui se forme au premier moment, mais qui n'apparaît plus, dès lors, au terme de la réaction. L'alcool méthylique fait subir à ce sel, à mesure qu'il prend naissance, une scission particulière dont l'équation suivante rend compte :

Cette équation se vérifie de tous points, quand on fait réagir, à 100-110°, l'alcool méthylique sur le bromométhylate réel de la base envisagée.

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Jean SOLARI, licencié ès sciences, 42, rue Boursault, Paris ;

M. André PAIN, élève au laboratoire de chimie minérale du Collège de France, 11, rue Cassette, Paris, 6e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Ichiro MIYAGAWA, chargé de conférences de chimie appliquée à l'Université de Kiushu, Fukuoka (Japon);

M. Henry NEBOVIDSKY, ingénieur chimiste de l'Institut de recherches du Ministère de l'agriculture, Svihanka 4, Prague-Vinohrady (Tchécoslovaquie);

M. J. GOLSE, professeur à l'École de médecine, boulevard Victor-Hugo, 26, à Bordeaux;

M. JOLIET, ingénieur aux Établissements Kuhlmann, 122, rue de Lille, à Saint-André-lès-Lille;

M le Dr Charles SANNIÉ, préparateur à la Faculté de médecine, 5, rond-point Bugeaud, Paris, 6e;

M. Henri DÉEL, licencié ès sciences, chimiste des hôpitaux de Cannes, 1, rue de Suffren, à Cannes.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. LOVE, laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉPONEL;

Mlle Simone SÉRIS, licencié ès sciences, 11, rue Saint-Florentin, à Paris, présentée par M. BRENANS et DELABY.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Jean GOBY, de la maison Tombarel, présenté par MM. E. DE LAIRE et E. FOURNEAU;

M. LERAY, chez M. Mercier, boulevard de la Gare, à Ballancourt (Seine-et-Oise), présenté par MM. CORNUBERT et AUBRY;

M. Jean ERBA, ingénieur chimiste, 67, rue Pasteur, à Lyon, présenté par MM. GRIGNARD et LOCQUIN;

M. le Dr J. J. B. DEUSS, laboratoire pour le thé, à Buitenzorg (Java), présenté par MM. E. BOURGEOIS et M. HUYBRECHTS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Méthodes actuelles d'expertise employées au Laboratoire municipal de Paris, t. II : Matières grasses. Beurre. Cire. Paraffine. Essence de térébenthine. Huiles minérales, de A. Kling.

Analyse générale des eaux, de F. Touplain (Béranger, *éditeur*).

Le caoutchouc, de Paul Bary (Dunod, *éditeur*).

Un pli cacheté (n° 329) a été déposé par MM. Ch. DUFRAISSE et A. GILLET à la date du 8 décembre 1922.

Un pli cacheté (n° 330) a été déposé par M. J. Cathala à la date du 8 décembre 1922.

M. le Président annonce la mort de G. Lemoine, dans les termes suivants :

Mes chers Collègues, j'ai le regret de prendre encore la parole pour vous annoncer que la Science française a fait une nouvelle perte en la personne de G. Lemoine, professeur à l'École Polytechnique, inspecteur général des Ponts et Chaussées, membre de l'Académie des sciences.

Parmi les travaux de Lemoine, ceux qui lui ont valu la plus grande notoriété, sont relatifs à la mécanique chimique Au cours de recherches qui s'étendent de 1874 à 1898, il étudia la dissociation de l'acide iodhydrique et fixa les lois qui régissent l'équilibre entre l'hydrogène et la vapeur d'iode. A la même conception se rattachent les travaux sur la dissociation du bromure d'amyle tertiaire et il publia, dans l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, un volume relatif aux équilibres chimiques : volume qui donne un exposé des connaissances que l'on possédait, vers 1880, sur cette importante question.

L'influence des radiations lumineuses sur les phénomènes chimiques attira également son attention et à cet ordre d'idées se rattachent ses travaux sur les systèmes : acide oxalique-perchlorure de fer et acide oxalique-acide iodique, en solution aqueuse. On lui doit également des recherches sur la catalyse de l'eau oxygénée par les oxydes métalliques et par le charbon.

A côté de ces travaux essentiels, il convient de rappeler d'importantes études sur le sesquisulfure de phosphore et les sulfoxyphosphites, sur les transformations allotropiques du phosphore, sur la polymérisation du styrolène, sur les propriétés des chlorhydrates des méthyl- et éthyl-amines, et sur les carbures des pétroles américains.

Lemoine était membre de notre Société depuis 1864 ; une notice lui sera consacrée dans notre *Bulletin*.

L'autoxydation de l'acroléine, sa transformation en disacryle et l'action de la lumière.

M. Ch. Moureu, en son nom et en celui de M. Dufraisse, expose les travaux qu'ils ont faits sur ce sujet et qui seront développés dans un mémoire au *Bulletin*.

Diagramme de solidification du système $MgCl^2$-KCl-$BaCl^2$.

MM. C. Matignon et J. Valentin exposent le résultat de leurs recherches sur la solidification du système ternaire $MgCl^2$-KCl-$BaCl^2$, système très complexe par suite de la présence des deux composés définis $MgCl^2$, KCl et $BaCl^2$, 2KCl.

Pour représenter le résultat de leurs expériences, les auteurs ont employé la représentation triangulaire.

La détermination des plans verticaux joignant les corps purs, et la considération des paliers maxima de ces plans, leur a permis de déterminer, à l'aide d'un très petit nombre de mesures, la surface de solidification du système, qui se compose de cinq nappes, correspondant au dépôt de chacun des sels purs.

M. Valentin explique le diagramme et termine en montrant la détermination des points triples, rendue simple et précise par la méthode d'investigation employée.

Sur les irido-dipyridino-tétrachlorures et les chlorures iridiques dipyridinés.

M. Delépine expose les faits suivants :

La pyridine, qui se substitue à 100° en une minute dans les irido-hexachlorures (ou les irido-aquo-pentachlorures) pour les transformer en irido-pyridino-pentachlorures $Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2$, transforme ceux-ci, à leur tour, en irido-dipyridino-tétrachlorures $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M$, si on la fait agir pendant 45 à 60 minutes :

$$Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2 + C^5H^5N = Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M + ClM$$

Mais, tandis qu'il n'y avait qu'un dérivé monopyridiné, il y en a deux dipyridinés, conformément à la théorie de l'octaèdre de Werner : les uns sont des sels rouges, les autres des sels orangés.

La réaction ci-dessus a été exécutée avec des sels de K, Na, NH^4.

La préparation des deux espèces de sels est grandement améliorée si, lors de la réaction, une partie de la pyridine est changée en chlorhydrate. Celui-ci fait la double décomposition avec les sels alcalins et isole le sel rouge sous forme de sel de pyridine extrêmement peu soluble :

$$Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M + Cl.C^5H^6N = Ir(C^5H^5N)^2Cl^4.C^5H^6N + ClM$$

le sel orangé de pyridine s'isole aussi comme tel dans les parties plus solubles.

Des sels de pyridine, on passe aisément aux sels de K, Na, Rb, Cs, NH^4 par action des hydroxydes ou de l'ammoniaque. Les sels alcalins, par double décomposition appropriée, donnent les sels de Tl, Ag, Pb, Hg', Hg'', peu solubles. Les sels rouges précipitent aussi le cadmium que ne précipitent pas les sels orangés. La plupart des alcaloïdes précipitent les sels rouges, mais la morphine, la codéine, l'atropine, ne précipitent pas les sels jaunes.

L'acide des sels rouges est plus aisément déplaçable par HCl à 1/2 que celui des sels orangés.

La pyridine du complexe n'est pas enlevée par les acides ni par les alcalis; les sulfures eux-mêmes ne la chassent qu'avec une lenteur extrême.

Les oxydants transforment les deux séries de sels en chlorures iridiques dipyridinés :

$$Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M + Cl' = Ir(C^5H^5N)^2Cl^4 + ClM$$

Toutefois, la sensibilité des deux séries de sels n'est pas la même.

Les sels rouges sont oxydés aisément par NO^3H à 1/2, par Cl et même par Br. Les sels orangés le sont bien aussi par le chlore, mais il faut de l'acide nitrique concentré pour les décomposer et le brome ne les attaque pas. A ces degrés d'oxydabilité s'opposent inversement ceux du pouvoir oxydant des chlorures iridiques dipyridinés : on ne saurait mieux le définir qu'en disant que le chlorure issu des sels rouges possède les caractères d'un halogène intermédiaire entre l'iode et le brome et celui qui est issu des sels orangés ceux d'un halogène intermédiaire entre le chlore et le brome. Une expérience curieuse consiste à déplacer le radical des sels rouges par celui des orangés, en vertu de cette assimilation.

La configuration respective des deux espèces de sels, qui doivent, les uns, avoir leurs deux molécules de pyridine contiguës ou en *cis*, et les autres, sur des sommets opposés de l'octaèdre, ou en *trans*, a été déterminée le plus simplement en faisant syncristalliser le dérivé iridique des sels orangés avec le composé de platine $Pt(C^5H^5N)^2Cl^4$, connu sous le nom de chloroplatinate de pyridine modifié d'Anderson. Celui-ci, d'après les travaux antérieurs, possède la configuration *cis*. Le dérivé iridique des sels orangés lui communique son dichroïsme très remarquable, ce qui s'interprète logiquement en concluant que les sels orangés ont leurs molécules de pyridine en *cis* et, par conséquent, les sels rouges, en *trans*.

Sur les alcoylglycérines.

Compléments à une communication antérieure sur ce sujet (*Bull.* [4], t. **27**, p. 609). La méthode proposée a été simplifiée : l'hydrolyse des acétines est remplacée par une alcoolyse au moyen de l'alcool méthylique; les rendements ont été améliorés. M. Delaby a préparé ainsi le *vinylbutylcarbinol* qu'il a dédoublé en ses isomères optiques et, à partir de cet alcool, la *butylglycérine* et sa *triacétine*.

La condensation de l'acroléine avec l'iodure de nonyle-magnésium donne : du nonane, du nonène, des traces de *vinylnonylcarbinol* caractérisé par la transformation en *dibromododécanol* et de l'octadécane : la suite des opérations n'a donc pu être poursuivie dans le but de préparer la nonylglycérine.

Les détails de la méthode proposée paraîtront d'ailleurs au *Bulletin*.

Corrosion chimique et protection chimique des fibres cellulosiques.

M. Albert Bruno expose ce qui suit :

Très généralement, on a tenté d'isoler les fibres textiles végétales à protéger des corrosions chimiques par un enrobage physique leur évitant le contact des matières destructives : toutefois, il peut être meilleur et surtout moins onéreux de mettre chimiquement obstacle à la cause de corrosion, par des préparations à la fois inoffensives et protectives.

Alcalinité. — La chaux, le ciment, les sels alcalins exercent une action corrosive. L'emploi convenable d'un sel d'acide fort et de base faible ou d'oxyde indifférent, représentant une réserve d'acidité masquée, réalise la protection.

Oxydation. — Elle peut résulter de produits oxydants ou de l'oxygène de l'air. Les taches de rouille sont considérées comme destructives des tissus par catalyse de l'oxydation. Or, maints composés contrarient l'oxydation (anti-oxygènes), et la production biologique destructive (antiseptiques). Quoique fermentescibles à l'état dilué, les matières tanniques font obstacle à l'oxydation corrosive (cachoutage de voiles, cordages, sacs).

Acidité. — Des cas bien connus sont ceux du superphosphate, du soufre sublimé ou trituré, des sulfures, du sulfate d'ammoniaque, et de divers sels acides. Le carbonate de calcium, convenablement employé, confère à un prix minime une résistance pratiquement parfaite pendant des mois.

Les matières pectiques des algues marines permettent l'application et la fixation de diverses matières protectrices, et, dès 1918, j'ai indiqué avec précision, une technique, aujourd'hui reconnue efficace à l'échelle industrielle, pour assurer pendant des mois la bonne tenue des sacs remplis de superphosphate. Des épreuves larges ont montré, en France, en Portugal, aux États-Unis, que sur mes simples indications, et sans précautions spéciales, on pouvait aisément fixer sur un sac de jute (pouvant contenir 100 kilos de superphosphate), 250 à 300 grammes de blanc de Meudon lavé, avec 15 grammes d'extrait d'algues marines, et que ce traitement confère aux sacs traités une résistance parfaite encore après 8 à 10 mois, tandis que des sacs témoins non traités sont complètement annihilés.

La plus grande difficulté de telles vérifications gît dans leur longue durée, plusieurs mois sont nécessaires pour chaque essai.

Le sulfate d'ammoniaque, inoffensif quand il est neutre et sec, dépasse très vite en nocivité le superphosphate, pour peu qu'il soit acide et humide. On constate qu'il retient beaucoup moins la solution acide qu'il contient. Son attaque est d'ailleurs justiciable du même moyen préventif, l'acide sulfurique ou plutôt le bisulfate d'ammoniaque étant vite neutralisé par le carbonate calcique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur le degré de polymérisation moléculaire des corps à l'état critique; par M. J.-A. MULLER.

(25.11.1922.)

On sait qu'à l'état critique la pression réelle d'un gaz est égale à quatre fois la pression manométrique P_c; sous cette pression réelle et à la température critique T_c, le volume moléculaire d'un gaz parfait, — dont toutes les molécules sont simples, — serait, en unités C. G. S., égal à :

$$V'_c = \frac{8,315.10^7 \times T_c}{4 P_c}$$

$8,315.10^7$ étant la valeur de la constante moléculaire R des gaz parfaits.

D'autre part, l'espace libre correspondant à la masse moléculaire du corps à l'état critique est, en désignant par V_c le volume

moléculaire critique, égal à 2/3 V_c. Il en résulte que le *degré moyen* de polymérisation moléculaire a pour expression :

$$n = \frac{V'_c}{\frac{2}{3} V_c} = \frac{3}{8} \cdot \frac{8,315.10^7 \times T_c}{P_c V_c}$$

A l'aide des constantes relatives à l'état critique, données dans l'*Annuaire, pour l'an 1922, du Bureau des longitudes*, on a calculé les valeurs de *n* pour un certain nombre de corps simples et de corps composés. Ces valeurs sont consignées sur le tableau suivant :

Corps.	Formule.	Valeur de *n*.	Corps.	Formule.	Valeur de *n*.
Hélium	He	0,923	Hexane normal	C^6H^{14}	1,437
Argon	A	1,285	Diméthylbutane	C^6H^{14}	1,403
Xénon	X	1,358	Heptane normal	C^7H^{16}	1,445
Hydrogène	H^2	1,227	Octane normal	C^8H^{18}	1,450
Oxygène	O^2	1,283	Diisobutyle	C^8H^{18}	1,429
Azote	N^2	1,285	Cyclohexane	C^6H^{12}	1,390
Chlore	Cl^2	1,363	Benzène	C^6H^6	1,408
Eau	H^2O	1,840	Méthanol	CH^4O	1,707
Protoxyde d'azote	N^2O	1,359	Ethanol	C^2H^6O	1,507
Gaz ammoniac	NH^3	1,543	Propanol-1	C^3H^8O	1,499
Oxyde de carbone	CO	1,328	Chlorure de méthyle	CH^3Cl	1,425
Anhydride carbonique	CO^2	1,351	Tétrachlorure de carbone	CCl^4	1,380
Tétrachlorure d'étain	$SnCl^4$	1,404	Fluorobenzène	C^6H^5F	1,423
Méthane	CH^4	1,300	Chlorobenzène	C^6H^5Cl	1,416
Pentane normal	C^5H^{12}	1,412	Bromobenzène	C^6H^5Br	1,429
Méthylbutane	C^5H^{12}	1,400	Iodobenzène	C^6H^5I	1,418
Oxyde d'éthyle	$C^4H^{10}O$	1,430	Propioniate de méthyle	$C^4H^8O^2$	1,465
Formiate de méthyle	$C^2H^4O^2$	1,470	Propionate d'éthyle	$C^5H^{10}O^2$	1,471
Formiate d'éthyle	$C^3H^6O^2$	1,461	Butyrate de méthyle	$C^5H^{10}O^2$	1,464
— de propyle normal	$C^4H^8O^2$	1,451	Isobutyrate de méthyle	$C^5H^{10}O^2$	1,449
Acétate de méthyle	$C^3H^6O^2$	1,479	Acide acétique	$C^2H^4O^2$	1,872
Acétate d'éthyle	$C^4H^8O^2$	1,481	Acétonitrile	C^2H^3N	2,025
— de propyle normal	$C^5H^{10}O^2$	1,476	Propionitrile	C^3H^5N	1,825

L'inspection de ce tableau montre qu'à l'état critique tous les corps, sauf l'hélium, contiennent des molécules polymérisées, mais que ceux de ces corps qui, à la température ordinaire et à une pression voisine de la pression atmosphérique, jouent le rôle de gaz presque parfaits ont, déjà à l'état critique, un degré moyen de polymérisation peu élevé.

En ce qui concerne les composés organiques examinés, on voit que les hydrocarbures liquides et les dérivés monohalogénés du benzène ont un degré de polymérisation compris entre 1,39 et 1,45, alors que celui des éthers saturés des acides gras monobasiques varie moins et se trouve compris entre 1,45 et 1,48, tandis que les valeurs de n concernant les alcools (méthanol, éthanol, propanol-1) sont plus élevés. Enfin les nitriles ont, comme l'eau et l'acide acétique, un degré moyen de polymérisation voisin de 2.

L'influence de l'isomérie sur le degré de polymérisation à l'état critique est peu sensible, quand il s'agit de corps ayant même fonction chimique; en particulier, en ce qui concerne les éthers-sels, on voit que l'acétate de propyle normal et le propionate de méthyle, dont les constitutions sont nettement différentes, ont sensiblement le même degré moyen de polymérisation à l'état crique.

Il y a lieu de remarquer qu'on a :

$$n = \frac{R}{R_c}$$

R étant la constante moléculaire des gaz parfaits et R_c celle du gaz considéré au point critique, constante qui est égale à :

$$\frac{8}{3}\frac{P_c V_c}{T_c}$$

N° 2. — La constitution des gels colloïdaux; par M. J. DUCLAUX.

(4.11.1922.)

La constitution des gelées ou *gels* colloïdaux n'est pas encore bien connue et leurs propriétés sont mal expliquées (1). A la suite d'expériences faites sur la nitrocellulose et sur le caoutchouc, je suis arrivé à concevoir leur nature d'une façon nouvelle, qui me paraît traduire très exactement les faits.

(1) Voir à ce sujet *Koll. Zeit.*, t. 28, p. 193 (Svedberg); p. 210 (Hatschek); p. 211 (Bradford); p. 217 (Barratt); p. 218 (Mc Bain).

Il y a, comme on sait, deux sortes de gels, les gels réversibles et les gels irréversibles. Par exemple un gel de silice est irréversible : par dessiccation il se transforme en une masse dure qui au contact de l'eau ne reconstitue pas le gel primitif. Au contraire un gel de gélatine est réversible, car la masse qu'il donne par dessiccation se gonfle dans l'eau jusqu'à reprendre son volume et son état primitif. Entre ces deux extrêmes il peut y avoir des intermédiaires : enfin, un gel peut être réversible par rapport à un solvant et irréversible par rapport à un autre, comme par exemple la nitrocellulose qui est réversible par rapport à l'acétone et irréversible par rapport à l'eau.

La constitution des gels irréversibles est connue. Si je la rappelle, c'est qu'elle est un élément de la constitution des gels réversibles. Il n'y a pas de doute, et il est d'ailleurs généralement admis qu'un gel de silice, par exemple, est une sorte d'éponge imbibée de solvant et d'une structure extrêmement fine. La seule incertitude qui reste est relative à la nature des parois des cellules de cette éponge. Sont-elles formées de silice hydratée ou non, cette silice est-elle amorphe ou cristallisée ? On ne peut pas donner à ces questions de réponse certaine ; toutefois l'hypothèse d'une matière cristallisée est la plus vraisemblable, les recherches faites avec les rayons X ayant montré que, conformément aux idées émises longtemps avant par von Weimarn, l'état réellement amorphe de la matière ne se présente que comme une très rare exception.

La constitution des gels réversibles est un peu plus complexe. Pour former un gel irréversible il faut deux constituants, le solvant et l'éponge. Pour former un gel réversible, il faut non pas deux, mais trois constituants. C'est en ceci que la théorie que je propose se distingue des théories antérieures qui n'admettaient que deux constituants et qui pour cette raison ne pouvaient rendre compte des faits.

Les trois constituants nécessaires à la constitution d'un gel réversible sont en principe :

1° Le solvant ou liquide d'imbibition ;

2° Une substance insoluble A, formant avec le solvant un gel irréversible, c'est-à-dire une éponge à cellules très petites ;

3° Une substance soluble B. Celle-ci peut-être cristalloïde ou colloïde : ses molécules ou ses micelles sont assujetties à la condition d'être trop grosses pour sortir des cellules de A. La solution de B dans le solvant possède cependant une pression osmo-

tique notable : c'est-à-dire que les micelles de B ne doivent pas être trop grosses.

Ce nombre de trois substances doit être considéré comme un minimum. Rien ne s'oppose évidemment à ce qu'au lieu d'une seule substance insoluble A il en existe simultanément plusieurs. De même, à la place d'une seule substance soluble B il peut y en avoir plusieurs. Notamment B peut être un mélange de micelles de composition chimique très voisine et de dimensions différentes, ce cas est réalisé par exemple dans la gélatine.

Cette conception de la nature des gels est basée sur un certain nombre d'expériences qui ont permis la séparation des trois constuants que je viens d'énumérer.

Nitrocellulose. — J'ai montré antérieurement (1) que les nitrocelluloses ordinaires sont séparables par précipitation fractionnée de leurs solutions en deux ou plusieurs constituants. L'un de ces constituants donne des solutions très fluides : c'est le constituant soluble B du gel réversible. L'autre, au contraire, que je n'ai pas obtenu à l'état pur, donne des solutions extrêmement visqueuses, ou pour mieux parler des solutions de grande rigidité (car pour ces solutions la méthode du tube capillaire ordinairement employée ne donne pas la mesure de la viscosité (2). Ce dernier constituant, en supposant qu'il puisse être obtenu pur de tout mélange avec le premier, serait le constituant insoluble A du gel réversible.

Caoutchouc. — Je suis également arrivé à séparer par un très long repos de la solution benzénique de caoutchouc les deux constituants de ce corps. L'un est une résine molle dont les solutions sont fluides. L'autre est complètement insoluble et même indifférent vis-à-vis des solvants : il ne subit aucun gonflement au contact du benzène. Je me borne ici à ces indications, comptant traiter complètement le sujet dans un Mémoire spécial.

Ainsi établie dans deux cas particuliers, la théorie que je propose pour la constitution des gels peut être étendue aux autres cas et rendue entièrement générale. Elle rend compte, en effet, de toutes leurs propriétés. Parmi ces propriétés, nous avons spécialement à considérer :

La cohésion ou rigidité.

Le gonflement et ses variations, la pression de gonflement ;

La réversibilité.

L'influence de la pression et l'exsudation.

(1) Duclaux et Wollman, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. **27**, p. **414**.

(2) Voir à ce sujet les intéressants travaux de M. Rothlin, *Biochem. Zeit.*, 1919, t. **98**. p. 34 ; *Pflugers Archiv.*, 1920, t. **179**, p. 195.

La cohésion du gel est évidemment attribuable à la présence de l'éponge formée par la substance insoluble. Cette éponge a nécessairement une certaine rigidité qui s'oppose à toute déformation. Ce point ne demande aucune explication particulière : la cohésion est la même et de même origine, que le gel soit réversible ou irréversible.

Il n'en est plus de même pour le gonflement. Supposons le gel placé dans un excès de solvant et voyons quelles sont les forces en présence. Dans le gel irréversible, toutes les forces sont nulles et il n'y a pas de raison pour qu'il change de volume ni d'état. Au contraire, dans le gel réversible, tel que nous l'avons défini, nous avons une force active, qui est la pression osmotique de la solution qui remplit les cellules de l'éponge. Cette solution tend, comme toutes les solutions, à accroître son volume en absorbant du solvant, et l'augmentation de volume est d'autre part contrariée par la cohésion du gel qui tend à maintenir son volume constant, ou même à le diminuer. *L'état stable est un état d'équilibre entre ces deux forces opposées.*

Je désignerai désormais sous le nom de *plasma* du gel la solution du constituant soluble B dans le solvant, c'est-à-dire la solution qui remplit ou imbibe l'éponge du gel. Par définition, nous avons admis que les corps dissous dans le plasma ne pouvaient pas sortir des cellules de l'éponge à cause de la trop grande dimension de leurs molécules. Au contact d'un excès de solvant, le plasma exercera donc, par le mécanisme osmotique connu, une pression contre les parois de l'éponge, agissant comme membrane semiperméable : cette pression tendra à écarter ces parois et à gonfler le gel.

L'état de gonflement du gel dépendra donc en toutes circonstances de l'équilibre entre la cohésion du gel et la pression osmotique du plasma.

Cette pression osmotique dépendra en premier lieu de la concentration ; dans le même solvant elle sera d'autant plus forte que le volume du gel sera plus petit. A concentration constante elle dépendra en plus de toutes les causes qui peuvent faire varier la pression osmotique d'un corps dissous. Ces causes sont nombreuses si ce corps est colloïdal : on sait en effet que rien n'est plus variable que la pression osmotique d'un hydrosol et qu'il faut très peu de chose pour la changer (en particulier souvent un simple changement dans la réaction du milieu). Il ne faut donc pas s'étonner si on constate que le gonflement est lui aussi très sensible à de telles influences : je rappellerai seulement à ce sujet

tous les résultats obtenus en étudiant le gonflement de la gélatine dans les solutions salines. En isolant une certaine quantité du constituant soluble B dissous dans le plasma du gel de gélatine et en étudiant les variations de sa pression osmotique, on trouverait un parallélisme complet entre ces variations et les variations dans le gonflement du gel.

La pression de gonflement, exercée par le gel contre des parois limitant son volume, est le signe extérieur visible de l'existence de la pression osmotique du plasma. Sa valeur est la différence entre cette pression osmotique et la résultante des forces de cohésion.

Le gonflement d'un gel a naturellement une limite qui correspond à ce qu'on pourrait appeler l'élasticité des cloisons cellulaires. Si la pression osmotique du plasma est assez grande, ces cloisons peuvent se rompre et il en résulte la dissolution du gel. Dans cette solution les deux constituants du gel coexistent, et si elle ne subit pas d'actions mécaniques violentes, on peut dire que la structure du gel est conservée presque entièrement, au moins dans les premiers temps, de telle sorte que le gel se reconstitue par évaporation presque sans modification de ses propriétés. C'est le cas du caoutchouc par exemple. Il n'en est plus de même après un long malaxage, ou au contraire après un long repos de la solution : dans le premier cas la structure est altérée, dans le second, elle est détruite et les deux constituants peuvent se séparer. Je me borne encore ici à ces indications générales, les phénomènes observés étant très variables avec la nature du gel et devant par suite être examinés dans chaque cas particulier.

Les propriétés mécaniques d'un gel et ses aptitudes au gonflement et à la dissolution dépendent évidemment non seulement de la nature, mais aussi des proportions relatives des deux constituants, le soluble et l'insoluble. La nature nous en offre de nombreux exemples. Dans la gomme arabique, par exemple, ou dans la nitrocellulose préparée à chaud, le constituant insoluble est pratiquement inexistant. Par suite la tendance à la gélification est minima : la gomme arabique est solide ou dissoute, dans l'eau par exemple, et ne prend pas la forme intermédiaire de gel.

Dans la nitrocellulose préparée à froid, le constituant soluble commence à apparaître et manifeste sa présence par une viscosité élevée. Si le dissolvant est peu actif (par exemple mélange éther-alcool fait dans de mauvaises proportions), la nitrocellulose se gonfle sans se dissoudre.

Dans les gommes des arbres fruitiers de nos climats et dans la

gomme adragante, c'est au contraire le constituant insoluble qui domine et il en est de même dans les mucilages, qui à l'inverse de la gomme arabique peuvent prendre la forme solide et celle de gel sans jamais être réellement dissous. L'amidon sous la forme d'empois offre un exemple assez semblable, dont nous ne pouvons donner ici que le schéma.

Le fait qu'un gel est réversible par rapport à un solvant et irréversible par rapport à un autre est facilement explicable par ce qui précède. Prenons par exemple un collodion de nitrocellulose à base d'alcool-éther. Par évaporation lente de l'éther il prend la forme d'un gel (celloïdine) qui sera soluble, c'est-à-dire réversible dans l'éther. Ce gel placé longtemps dans l'eau perdra ce qui lui reste d'alcool et d'éther pour donner un nouveau gel à base d'eau tout à fait irréversible par rapport à l'eau. Cette irréversibilité tient simplement à ce qu'il ne contient aucun élément soluble dans l'eau. Il peut garder dans l'eau la forme spongieuse, et à cet état il laisse exsuder par pression de l'eau pure. Mais il ne peut ni se dissoudre ni même se gonfler dans une quantité d'eau plus grande, parce que ne contenant plus de plasma la force d'expansion osmotique qui tendrait à l'ouvrir et à le dilater ne peut pas prendre naissance.

Par la pression, un gel irréversible laisse exsuder de l'eau pure (à condition bien entendu qu'il ne contienne pas de substances étrangères). Un gel réversible devrait, lui aussi, laisser exsuder de l'eau pure puisque par définition nous avons admis que les corps dissous dans le plasma ne pouvaient pas sortir des cellules du gel. Mais ceci suppose que ces cellules sont intactes. Si la pression est suffisamment élevée pour les déchirer, une partie du plasma pourra s'écouler par les fissures ainsi produites, se mélangeant au solvant. Ici encore on observera des effets très variables avec la nature du gel, et demandant un examen approfondi dans chaque cas particulier.

Je signalerai en terminant qu'il existe dans la nature des structures microscopiques très semblables à la structure ultramicroscopique des gels. La moelle de sureau, le liège sont les analogues des gels irréversibles. Les tissus vivants sont les analogues des gels réversibles, au moins quand leurs cellules sont jeunes et renferment un protoplasma de pression osmotique notable. Leur rétraction par la dessiccation, leur gonflement dans l'eau, leur cytolyse sont les équivalents de la contraction, du gonflement et de la dissolution des gels, et se produisent sous les mêmes influences et par l'action des mêmes forces, qui pour le gonflement

comme pour la plasmolyse sont sous la dépendance des pressions osmotiques. Les gels peuvent donc être considérés comme des tissus ne différant des tissus ordinaires que par l'échelle à laquelle ils sont construits et qui est cent ou mille fois plus petite.

Résumé

Comme on le sait, les gels irréversibles comme par exemple celui de silice se composent de deux éléments, l'un liquide (eau ou autre solvant) et l'autre solide. Celui-ci forme une éponge à cellules très fines, de structure ultramicroscopique, probablement cristalline, enfermant le dissolvant qui peut être absolument pur, c'est-à-dire ne rien contenir en solution.

Un gel réversible se compose en plus d'un troisième élément, dissous dans le solvant qui imbibe le gel. Les molécules ou les micelles de ce corps, qui peut être cristalloïde ou colloïde, sont en tout cas trop grosses pour pouvoir sortir des cellules de l'éponge: elles sont cependant assez fines pour que leur solution possède une pression osmotique notable par rapport au solvant pur. Cette solution est le *plasma* du gel, qui est ainsi une éponge imbibée de plasma.

Le gonflement du gel dans un solvant quelconque et la force d'expansion de ce gel sont sous la dépendance de la pression osmotique du plasma du gel. La limite du gonflement est atteinte quand il y a équilibre entre cette pression osmotique et la cohésion de l'éponge du gel.

La supposition d'un gonflement particulier des micelles du gel dans le solvant, telle qu'elle est encore aujourd'hui admise par beaucoup d'auteurs, est inutile et ne doit pas être maintenue. Ce gonflement n'est qu'une apparence : l'accroissement de volume que l'on observe en effet quand on met un gel réversible en présence d'un excès de solvant est dû à l'accroissement des cavités internes du gel et non pas, comme on le suppose, à un gonflement des cloisons, de même que l'accroissement de volume d'un ballon qu'on remplit de gaz est dû à l'augmentation de la cavité intérieure et non à un gonflement de l'enveloppe.

En terminant je dois signaler que, si les considérations qui précèdent sont, je crois, nouvelles en tant que théorie générale des gels (1), on trouve cependant des conceptions très semblables

(1) Je les ai déjà indiquées brièvement dans mon ouvrage « Les colloïdes », 2e éd., p. 223.

dans deux remarquables mémoires de M. Moeller (1) consacrés à la gélatine. M. Moeller est arrivé de son côté à se représenter un gel de gélatine comme formé de trois substances : à ce point de vue sa théorie ne diffère de la mienne que par des détails, somme toute secondaires, et représente un progrès considérable sur les doctrines antérieures. Par contre, il ne semble pas avoir aperçu l'importance cousidérable du rôle joué par la pression osmotique du plasma dans les variations du volume du gel, ni avoir cherché à appliquer ses idées à d'autres substances.

Enfin, il est bien évident que la présente théorie, que j'ai présentée sous sa forme la plus générale, doit être adaptée à chaque cas particulier ; c'est ce que je compte faire prochainement. Je signalerai immédiatement un cas qui, sans faire exception, demande cependant une explication spéciale : il peut se faire que les deux constituants (soluble et insoluble) du gel puissent se transformer l'un dans l'autre par polymérisation ou par hydrolyse, de telle sorte qne leurs proportions relatives varient beaucoup, par exemple par l'action de la température. C'est apparemment le cas de la gélatine : pour ce cas particulier je ne peux que renvoyer aux deux mémoires de M. Moeller.

N° 3. — Les catalyseurs et l'équilibre chimique. Réponse à une note de M. J. F. Durand, par J. CLARENS.

(3.11.1922).

Dans un mémoire paru dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. **31**, 1922, p. 299), j'ai essayé de démontrer qu'il n'y a aucune raison théorique pour qu'un catalyseur modifie également la vitesse des deux réactions inverses concourant à un équilibre ; que, par suite, un système dans lequel on a introduit un catalyseur constitue un nouveau système dont les phases en contact avec le catalyseur peuvent n'avoir pas la même composition, l'équilibre établi, que les phases correspondantes du premier système en équilibre sans catalyseur.

J'ai étudié expérimentalement le système : HCl, O^2, Cl^2, H^2O. Dans ce système, à une température suffisamment élevée les deux réactions inverses :

$$4HCl + O^2 = 2H^2O + 2Cl^2 \qquad (I)$$

$$2H^2O + 2Cl^2 = 4HCl + O^2 \qquad (II)$$

sont toutes deux possibles.

(1) *Koll. Zeit.*, 1921, t. **28**, p. 281 et t. **29**, p. 45.

En désignant par k_1 et k_2 deux constantes et par [HCl], [O^2], [H^2O], [Cl^2] les concentrations en acide chlorhydrique, oxygène, vapeur d'eau, chlore, du système à un moment donné, la vitesse v_1 de la réaction (I) à ce moment pourra être exprimée par une formule :

$$v_1 = k_1[HCl]^4 \times [O^2] \qquad (I')$$

celle de la réaction II sera de même :

$$v_2 = k_2[H^2O]^2[Cl^2]^2 \qquad (II')$$

et l'équilibre sera établi lorsque ces deux vitesses seront égales

On aura alors entre les concentrations des différents corps du système la relation :

$$\frac{[H^2O]^2 \times [Cl^2]^2}{[HCl]^4 \times [O^2]} = \frac{k_1}{k_2} = k$$

Un pareil système admet le chlorure cuivreux comme catalyseur.

Dans le système en équilibre, la composition de la phase gazeuse ne sera pas modifiée par l'introduction du chlorure cuivreux si ce dernier agit également sur les deux constantes k_1 et k_2 de façon que leur rapport k ne soit pas modifié. La conclusion de mes expériences a été que le catalyseur modifie différemment k_1 et k_2.

Dans une note parue au *Bulletin* (t. **31**., 1922, p. 759), M. J. F. Durand n'admet pas les conclusions énoncées plus haut, du moins en entier. Pour lui, il découle nettement des principes de la thermodynamique qu'un catalyseur ne peut modifier l'état d'équilibre d'un système, mais « en réalité, *au voisinage* de l'état d'équilibre, *le catalyseur accélérera davantage celle des réactions I et II qui doit conduire à l'équilibre* ».

La note de M. J. F. Durand comprend : une discussion de la partie expérimentale de mon mémoire ; une discussion de la partie théorique ; l'exposé des idées de M. J. F. Durand sur les catalyseurs et le mécanisme de leur action.

Je suivrai cet ordre :

Partie expérimentale. — J'ai déjà posé le problème : je veux étudier l'influence de la présence du catalyseur sur les deux constantes k_1 et k_2 ; pour y arriver, je m'efforce de produire l'une des réactions en supprimant la réaction inverse. « En partant de systèmes ne renfermant que HCl et O^2 d'une part, ou Cl^2 et H^2O d'autre part et en ne les soumettant que pendant un temps très court à la température de réaction, les effets constatés après refroidisse-

ment ne seront sensiblement dûs qu'à l'une ou l'autre, suivant le cas, des deux réactions étudiées. »

Mon intention est donc bien évidente : je me place aussi loin que possible des conditions d'équilibre, puisque l'équilibre résulte du jeu des deux réactions inverses et que je supprime l'une de ces réactions.

Cette intention du reste est réalisée au moins partiellement, puisque très nettement les résultats obtenus varient avec la vitesse du courant gazeux dans les tubes portés à la température de l'expérience.

M. Durand, qui a certainement lu le passage cité plus haut puisqu'il le transcrit textuellement dans sa note, dit, après avoir sommairement rappelé les résultats numériques que j'ai obtenus : « Je ne vois pas en quoi ceci montre que le catalyseur a influé *sur l'état d'équilibre du système*. Rien ne prouve que dans leur passage à travers la courte portion du tube soumise à la chaleur d'un seul bec de la grille, les gaz aient le temps d'arriver à l'état d'équilibre, avant d'être soumis à l'analyse. Mais *l'équilibre serait-il atteint* que *le rendement* n'aurait aucune raison d'être *amélioré également* par le catalyseur dans les réactions I et II.

Suivent quelques lignes pour faire la démonstration facile qu'en partant de systèmes aussi différents que du chlore et de la vapeur d'eau, d'une part, de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène d'autre part, « on ne peut espérer aboutir au moment de l'équilibre à un mélange de même composition quantitative après les réactions I et II (avec ou sans catalyseur) ».

Je suis parfaitement de cet avis, mais ces considérations n'ont *absolument aucun rapport* avec le sujet *que j'ai traité*. J'ai montré plus haut qu'il n'y a pas à considérer d'état d'équilibre ; l'hypothèse de M. Durand : « l'équilibre serait-il atteint » n'est par rien justifiée. Je me suis formellement placé, je le répète, dans des conditions où il ne peut y avoir équilibre.

D'ailleurs, même en dehors du sujet actuel, les considérations exposées par M. Durand ne peuvent avoir d'application : imaginons, en effet, que le passage du mélange gazeux dans les tubes chauffés se fasse assez lentement pour que, au sortir de ces tubes, l'équilibre soit établi. Il n'y aura pas lieu de comparer les rendements des réactions I et II, tels que je les ai définis :

1° Parce que, sans qu'il soit besoin d'insister, on voit que deux systèmes aussi différents que ceux dont nous parlons ne doivent pas aboutir à des mélanges de même composition ;

2° Parce que, et ceci semble avoir échappé à M. Durand, parce

que l'un des rendements est un rendement en chlore, et l'autre un rendement en acide chlorhydrique, ce qui rendrait leur comparaison au moins malaisée.

D'ailleurs, si l'hypothèse d'un équilibre dans laquelle M. Durand veut arbitrairement se placer pouvait être réalisée, il serait facile de tirer une conclusion précise des résultats obtenus, à la condition de ne pas comparer le rendement en acide chlorhydrique d'un système, au rendement en chlore d'un système tout à fait différent, mais de comparer les rendements obtenus dans le même système, quelconque d'ailleurs, traversant une fois le tube sans catalyseur, une autre fois le tube avec catalyseur, les autres conditions restant les mêmes.

Partie théorique. — Le raisonnement classique qui prétend démontrer l'impossibilité de modifier l'état d'équilibre d'un système par un catalyseur, est le suivant : « Considérons un système supposé modifiable par un catalyseur, puis introduisons et enlevons ce catalyseur, ce qui est possible sans dépense de travail. Le renversement alternatif de la réaction créera des sources de chaleur et de froid qui pourront indéfiniment actionner un moteur thermique et, par suite, réaliser le mouvement perpétuel, ce qui est impossible. » Je trouve ce raisonnement inadmissible parce que, quand un système est en équilibre, on peut isoler une partie du système par une cloison par exemple, sans produire de perturbation dans la partie isolée, qu'il y ait ou non un catalyseur dans le système. Je ne répète pas les développements que j'ai donnés dans mon premier article, mais je souligne seulement que mon raisonnement est *absolument indépendant de la présence d'un catalyseur* et *a fortiori* des modifications que peut subir ce catalyseur. Je ne comprends donc pas la phrase de M. Durand : « Il (J. Clarens) conteste la valeur de ce raisonnement en faisant remarquer que, selon lui, le catalyseur ne reste pas inaltéré pendant les réactions. » Mes opinions sur les catalyseurs n'ont rien à voir dans la discussion que je viens de résumer et ma conclusion reste entière.

Les idées de M. J. F. Durand sur les catalyseurs et le mécanisme de leur action. — Elles ne sont pas tirées de l'expérience. Elles sont d'ordre bibliographique. D'ailleurs elles sont puisées aux meilleures sources. Malheureusement il leur fait subir une élaboration qui leur ôte beaucoup de leur valeur. Il cite Vant'hoff et P. Sabatier pour démontrer qu'un catalyseur n'est digne de ce nom que s'il demeure inaltéré, s'il ne participe pas aux réactions. P. Sabatier dit : « On donne le nom de *catalyseurs* aux substances

qui, sans éprouver de transformations visibles, provoquent ou accélèrent les réactions. »

Et Vant'hoff : «... Certains corps provoquent ou accélèrent une réaction sans éprouver eux-mêmes de changements apparents:... »

Des passages cités je tirerai une conclusion diamétralement opposée à celle de M. Durand. Il faut admettre préalablement que P. Sabatier et Vant'hoff savent exprimer correctement leur pensée. Malgré la complication de la traduction dans le cas de Vant'hoff, M. Durand m'accordera certainement ce lemme préliminaire. Ceci posé, il est évident que si les auteurs cités condamnaient l'idée de la participation du catalyseur aux réactions intermédiaires physiques ou chimiques, d'ailleurs, ils n'auraient pas dû employer dans leur définition : le premier, le mot « visibles », le second », le mot « apparents ». Que M. Durand relise ses deux citations en supprimant les deux mots en question et il ne manquera pas de remarquer la différence que cette suppression crée dans l'idée exprimée dans ces deux phrases.

Les idées de M. Durand sur le mécanisme de l'action des catalyseurs lui sont personnelles. Je transcris leur expression. « En réalité, dit-il, » je prie le lecteur de remarquer les mots : *en réalité*, « *au voisinage* de l'état d'équilibre, *le catalyseur accélérera davantage celle des deux réactions I et II qui doit conduire à l'équilibre.* Les vitesses des deux réactions tendront à devenir égales lorsqu'on se rapprochera de plus en plus de l'état d'équilibre, et ceci en vertu de la continuité, puisque, *dans l'état d'équilibre, ces deux vitesses doivent être égales exactement.*

Pour deux états *éloignés* de l'état d'équilibre et situés *de part et d'autre* de l'état d'équilibre, le thermodynamique n'indique plus rien sur l'influence du catalyseur. »

La pensée de M. Durand, ou du moins l'expression de sa pensée, présente évidemment quelque obscurité : Je vois mal ce que vient faire la continuité là-dedans. Pour moi les vitesses des deux réactions ne tendent pas à devenir égales lorsqu'on se rapproche de plus en plus de l'état d'équilibre, mais l'état d'équilibre se produit lorsque les vitesses des deux réactions sont devenues égales du fait de la variation évidemment continue dans les concentrations des composants du système.

Pour moi, toujours dans le même ordre d'idées, dans l'état d'équilibre les deux vitesses ne « doivent » pas « être égales exactement », mais l'équilibre est réalisé quand les deux vitesses sont égales.

Il y a plus qu'une nuance dans nos deux façons de parler : pour M. Durand l'équilibre semble préétabli, les vitesses des réactions sont sous sa dépendance ; pour moi les vitesses des réactions ne dépendent que de la concentration des composants du système.

Sous une forme plus expressive *je crois à la loi des masses et M. Durand n'y croit pas.* Revenez aux deux formules I' et II' du début. Elles expriment dans le cas particulier envisagé la loi des masses. Pour moi, k_1 et k_2 sont des *constantes*, c'est-à-dire qu'elles ont, de part et d'autre de la position d'équilibre, la même valeur qu'au moment de l'équilibre. Dans le système sans catalyseur elles ont une certaine valeur k_1 et k_2 par exemple, dans le système avec catalyseur elles ont une autre valeur :

$$k'_1 = nk_1$$

$$k'_2 = n'k_2$$

n et n' étant deux coefficients que je crois pouvoir être différents et qui doivent être égaux d'après l'opinion classique, mais en tout cas nk_1 et $n'k_2$ sont des constantes.

Pour M. Durand au moment de l'équilibre :

$$n = n'$$

d'un côté de l'état d'équilibre :

$$n > n'$$

par exemple, et alors de l'autre côté :

$$n' > n$$

Donc, en présence d'un catalyseur ne participant pas aux réactions, « restant identique à lui-même » comme dit M. Durand, il n'y a plus de relation définie entre les vitesses de réaction et les concentrations des corps qui prennent part à ces réactions : *la loi des masses n'existerait plus du fait de l'introduction dans un système d'un catalyseur.*

M. Durand affirme la « réalité » du fait. Il doit avoir pour cela de bonnes raisons. En tout cas, je considère la question comme résolue au point de vue théorique et je n'y reviendrai plus, estimant que seuls des arguments d'ordre expérimental peuvent établir la réalité affirmée par M. Durand.

N° 4. — L'ionisation de l'eau dans les dissolutions d'électrolytes; par M. E. DOUMER.

(17.7.1922.)

Hittorf a basé sa théorie de l'inégale vitesse de transport des ions dans l'électrolyse, sur le fait que l'eau n'est pas ionisée, ou du moins qu'elle ne l'est que dans des proportions tout à fait négligeables vis-à-vis de celle du sel qu'on y dissout. Ce fait absolument incontestable lorsqu'il s'agit d'eau pure, distillée avec le plus grand soin, ne l'est peut-être pas lorsqu'il s'agit de l'eau contenant des corps en dissolution, ou du moins n'a jamais été, que je sache, démontré dans ce cas particulier.

Certaines observations, dont je rendrai compte au cours de ce travail, m'ont conduit au contraire à admettre que l'eau est toujours ionisée dans les solutions capables de conduire le courant électrique, et qu'elle l'est même dans des proportions considérables dans le cas des dissolutions acides, notamment dans les dissolutions d'acide chlorhydrique. Ce sont les faits relatifs à ce dernier acide que je me propose d'exposer aujourd'hui.

On sait depuis longtemps que dans l'électrolyse des dissolutions pures d'acide chlorhydrique, on recueille toujours, au pôle positif, un mélange de chlore et d'oxygène, en même temps qu'il se forme dans le liquide qui entoure cette électrode un peu d'acide hypochloreux. Cette réaction bien connue est expliquée par les chimistes comme une réaction secondaire du chlore naissant sur l'eau.

Je n'insiste pas sur les difficultés qui se présentent lorsqu'on essaye de se rendre compte thermochimiquement de cette double réaction. Mais je fais remarquer tout de suite la différence qui existe, au point de vue de ces réactions dites secondaires, dans l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique et les dissolutions de chlorures neutres. Alors même qu'elles sont prises au même degré de concentration moléculaire, on observe des différences profondes entre elles dans les phénomènes qui se passent autour de l'anode : avec l'acide on obtient, comme je l'ai dit, un dégagement abondant d'oxygène et cela dès le début de l'expérience et quelque faible que soit le courant employé. Avec le chlorure, au contraire, on n'obtient pas d'oxygène, du moins au début de l'expérience et avec des courants de faible intensité.

Ces différences m'ont conduit à penser que peut-être la produc-

tion d'oxygène dans les dissolutions d'acide chlorhydrique n'était pas due à une simple réaction secondaire, car on comprendrait mal pourquoi les ions chlore qui, dans l'un comme dans l'autre cas, se trouvent dans le même milieu aqueux abondant, se comporteraient différemment vis-à-vis de ce milieu suivant la nature de l'élément avec lequel ils étaient unis avant la dissociation ionique. L'idée m'est alors venue que peut-être l'eau de la dissolution était elle aussi ionisée plus fortement qu'on le pensait jusqu'alors et que peut-être la production si abondante d'oxygène, loin d'être due à une réaction secondaire était une réaction tout à fait primitive, due à l'action du courant sur l'eau, au même titre que le dégagement du chlore, et tout à fait indépendant de lui.

Pour savoir si cette manière de voir est exacte, j'ai fait des essais d'électrolyse de dissolutions d'acide chlorhydrique en employant comme anode, non plus une lame de platine, mais des lames de métaux ayant une affinité marquée pour le chlore et capables de fixer cet élément dans des combinaisons insolubles. J'ai pensé qu'en fixant ainsi le chlore dès sa libération, cet élément ne pourrait plus agir sur l'eau et la décomposer. Dans ces conditions, si la production de l'oxygène est secondaire, elle devra cesser, mais si elle est primitive, elle devra au contraire continuer.

Or, en employant comme anode des fils ou des lames d'argent pur, j'ai *toujours* constaté que non seulement le dégagement d'oxygène continuait, mais même qu'il était plus grand qu'avec des électrodes en platine.

Ainsi avec une dissolution à 0,72 0/00, soumise pendant 1 heure à un courant de 0,122 A, j'ai obtenu $13^{cc},36$ d'oxygène pur avec une anode en argent, tandis que dans le même circuit, avec une anode en platine, je n'obtenais que $11^{cc},2$ de ce gaz. En outre, autour du platine il y avait production manifeste de chlore et d'acide hypochloreux tandis que le liquide qui entourait l'électrode argent n'avait aucune odeur de ces gaz.

On constate aussi cet autre fait que, dès le début de l'expérience, l'anode argent se recouvre d'un voile brun foncé, presque instantanément, comme si l'oxygène libéré par le courant était aussitôt fixé par la surface métallique (et, en effet, pendant cette courte période de l'expérience on ne constate le dégagement d'aucun gaz). Mais peu à peu ce voile s'éclaircit et passe au blanc parfaitement pur. Tout se passe comme si au début le chlore et l'oxygène libérés rencontrant une surface métallique libre s'y fixaient en un mélange de chlorure et d'oxyde d'argent et comme si, par la suite, les ions chlore ne trouvant plus de surface métallique libre

chassaient l'oxygène de sa combinaison argentique et la transformait en chlorure blanc.

Avec une anode en mercure, on observe des phénomènes identiques, à cette différence près que le voile au lieu d'être brun est d'un gris foncé sale. On peut, en outre, faire avec cette électrode une autre observation instructive : Si le mercure est tenu au repos, tout se passe comme avec l'anode en argent, c'est-à-dire que le voile gris foncé pâlit de plus en plus et finit par devenir blanc; mais si on a le soin de racler ce voile, avec une palette en verre, au fur et à mesure qu'il se produit, de façon à offrir constamment au courant une surface métallique fraîche, on n'observe aucun dégagement de gaz quelle que soit la durée de l'expérience, mais par contre l'amas gris foncé, formé par le voile, s'accroît de plus en plus et reste toujours de la même couleur grise.

Si on répète les mêmes expériences en substituant à la dissolution chlorhydrique une dissolution d'un chlorure parfaitement neutre, les phénomènes ne sont plus du tout les mêmes. On n'observe pas de voile brun ou gris et on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Ces expériences très simples démontrent, à mon avis, que la production d'oxygène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique n'est pas due à une action secondaire et qu'elle provient de l'action directe du courant sur l'eau de la dissolution. Il faut donc que le système des ions de cet électrolyte soit un système complexe formé, à la fois, d'ions H et Cl provenant de l'acide et d'ions H et OH provenant de l'eau.

Dans quelles proportions ces divers ions sont-ils mélangés? Evidemment à en juger par le volume de l'oxygène recueilli, la proportion des ions provenant de l'eau doit être considérable et hors de proportion avec l'ionisation que les physiciens attribuent à ce corps supposé pur. Il est facile de déterminer cette proportion; voici comment. Si ma manière de voir est exacte, l'hydrogène que l'on recueille à la cathode a une double origine; une partie provient de l'acide chlorhydrique, l'autre provient de l'eau et l'on aura toujours :

$$V = V_{eau} + V_{HCl}$$

Le rapport des molécules d'acide ionisées au nombre total des molécules ionisées sera le même que le rapport du volume de l'hydrogène recueilli. De même le rapport des molécules d'eau ionisées au nombre total des molécules ionisées que contient la solution sera le même que le rapport du volume de l'hydrogène

provenant de l'eau au volume total de l'hydrogène recueilli. Je désigne par *facteurs d'ionisation* les deux grandeurs $\frac{v_{eau.}}{V}$ et $\frac{v_{HCl}}{V}$.

Ces facteurs sont, dans l'espèce, faciles à déterminer. Il suffit pour cela de mesurer le volume total de l'hydrogène dégagé V et le volume v_{ox} d'oxygène libéré. Il est clair que le volume d'hydrogène correspondant à ce volume d'oxygène sera $v_{eau.} = 2\,v_{ox}$.

Le volume v_{HCl} de l'hydrogène provenant de l'acide chlorhydrique sera évidemment la différence entre le volume de l'hydrogène recueilli V et le volume de l'hydrogène provenant de l'eau $v_{HCl} = V - 2\,v_{ox}$. Les facteurs d'ionisation seront donc respectivement :

$$\frac{2\,v_{ox}}{V} \quad \text{et} \quad \frac{V - 2\,v_{ox}}{V}$$

La mesure de ces deux facteurs par le procédé que je viens d'indiquer n'est directe que pour le facteur d'ionisation de l'eau ; elle n'est qu'indirecte pour le facteur d'ionisation de l'acide chlorhydrique : je montrerai plus tard comment on peut faire une mesure directe de ce dernier.

Pour mesurer le facteur d'ionisation de l'eau, j'ai fait une série d'expériences avec des courants divers et des concentrations diverses. J'en donne les résultats dans le tableau ci-dessous. Pour faciliter les calculs, j'ai toujours poussé les électrolyses assez longtemps pour obtenir le même volume d'hydrogène total (50 cc.).

Intensités.	Titres gr. lit.	Hydrogène total V.	Oxygène V_{ox}.	Rapports $\frac{2V_{ox}}{V}$.
A 0,021	5,3	50	16,45	0,658
0,250	5,3	50	16,60	0,664
0,100	10,7	50	16,40	0,656
0,020	10,7	50	16,65	0,666
0,053	55,8	50	16,60	0,664
0,023	1,25	50	16,60	0,664
0,006	1,25	50	16,50	0,660
		Moyenne.....		0,662

Le facteur d'ionisation de l'eau étant 0,662, celui de l'acide sera donc de 0,338. C'est-à-dire que le nombre de molécules d'eau ionisées serait deux fois plus grand (en nombres ronds) que celui des

molécules d'acide chlorhydrique également ionisées, à la température où ces essais ont été faits, c'est-à-dire à la température du laboratoire.

Ce chiffre peut paraître énorme et tout à fait inattendu; nous allons voir pourtant qu'il trouve sa confirmation dans une autre manière de le calculer et dans un tout autre ordre de faits.

Une première conséquence s'impose. Si vraiment l'électrolyte est un mélange d'ions provenant d'origines diverses, il n'est plus possible de calculer les facteurs de transport à la manière de Hittorf, c'est-à-dire en admettant que l'effet électrolytique ne porte que sur l'électrolyte dissous, puisqu'une partie (et, dans le cas de l'acide chlorhydrique, une partie fort importante) se fait sentir sur l'eau de la dissolution. Par exemple, si l'on a un effet électrolytique donnant au pôle négatif une perte d'acide égale à $0^{gr},25$, il sera incorrect de dire que la perte à l'autre pôle sera de 1,50-0,25 sous le prétexte que l'effet électrolytique total eût été capable de décomposer $1^{gr},50$ d'acide, puisqu'une partie importante a servi à décomposer l'eau. Il faut donc pour connaître la perte réelle à l'autre pôle recourir à une mesure directe. C'est ce que j'ai fait.

Pour mesurer avec exactitude la perte aux deux pôles, je me suis servi d'un système de vases communiquants constitué par deux larges tubes, ouverts aux deux bouts, et gradués à partir de leur ouverture inférieure. Ils plongeaient côte à côte dans une large éprouvette contenant la dissolution à étudier. Les deux électrodes, dont l'anode en argent, plongeaient chacune dans un tube à quelques centimètres de la surface du liquide. Après passage du courant, il suffisait d'enlever les tubes l'un après l'autre en tenant fermée l'ouverture supérieure, soit avec la pulpe du doigt, soit avec un bouchon. La graduation des tubes permettait de mesurer avec une grande précision le volume des liquides enlevés et, connaissant le titre de la dissolution, de connaître la quantité d'acide qui y avait été introduite. Un nouveau titrage dans chacun d'eux donnait la perte à chacun des pôles.

Ainsi, dans une expérience j'ai trouvé au pôle négatif une perte de $0^{gr},019$ en acide chlorhydrique; l'effet électrolytique total mesuré par le dégagement d'hydrogène, dans un voltamètre en circuit, était de $32^{cc},22$; il aurait été capable de décomposer $0^{gr},106$ d'acide et, d'après Hittorf, on aurait dû avoir, au pôle positif, une perte de $0,016 - 0,019 = 0.087$. Or, l'expérience ne m'a donné comme perte que $0^{gr},018$.

Voici le résultat de deux autres déterminations faites de la même manière :

			Au pôle positif.	
Volume d'hydrogène.	Poids correspondant d'HCl.	Perte au pôle négatif.	On aurait du avoir d'après Hittorf.	J'ai trouvé.
48,15	0,158	0,027	0,131	0,027
61,08	0,200	0,035	0,165	0,034

Ces chiffres montrent combien il est imprudent de calculer les pertes à un pôle, en admettant que l'effet électrolytique a porté en entier sur le corps dissous. Ils nous permettent aussi de mesurer *directement* le facteur d'ionisation de l'acide chlorhydrique, que nous n'avons jusqu'ici mesuré qu'indirectement, car il est évidemment égal au rapport de la perte totale en acide (somme des deux pertes expérimentalement trouvées) à la perte théorique que l'on aurait trouvée si l'effet électrolytique n'avait porté que sur l'acide. Nous trouvons ainsi pour ces 3 expériences :

$$\frac{0.019+0.018}{0.106}=0.349 \quad \frac{0.027+0.027}{0.158}=0.342 \quad \frac{0.035+0.034}{0.200}=0.345$$

d'où par voie indirecte nous trouvons les facteurs d'ionisation de l'eau respectivement égaux à :

0.651 0.658 0.655

nombres très voisins de ceux que j'ai trouvés précédemment en partant des volumes d'oxygène et d'hydrogène. Donc soit que l'on parte de la perte réelle aux deux pôles, soit que l'on parte des mesures gazeuses, on arrive à cette même conclusion que, dans *les dissolutions d'acide chlorhydrique, l'eau y est ionisée dans la proportion des 2/3.*

Enfin on trouve un dernier argument en faveur de la thèse que je soutiens et une dernière confirmation de la valeur des facteurs d'ionisation déjà trouvés, dans la conductibilité moléculaire des dissolutions de cet acide. On sait que les acides en général et l'acide chlorhydrique en particulier font exception à la grande loi de la conductibilité moléculaire qui régit les sels et que la conductibilité électrique de ces corps est toujours considérablement plus élevée qu'elle ne devrait l'être. Par exemple, les dissolutions d'acide chlorhydrique ont à concentration moléculaire égale une conductibilité sensiblement trois fois plus grande que celle des dissolutions de chlorure de potassium. Il faut donc, si l'on admet que la conductibilité est fonction du nombre des ions contenus dans la dissolution, admettre aussi que les dissolutions d'acides contien-

nent environ trois fois plus d'ions qu'elles ne devraient en contenir. Ce fait incompréhensible, surtout si l'on considère qu'à de faibles concentrations toutes ou presque toutes les molécules d'acide sont ionisées, s'explique très simplement si l'on admet qu'aux ions de l'acide chlorhydrique sont ajoutés des ions H et OH justement dans la proportion des 2/3 que les mesures précédentes nous ont donné. Cet acide rentre alors dans la grande loi des conductibilités moléculaires.

N° 5. — Spectres d'absorption du pyrrol et de ses dérivés (2e communication). L'influence des groupes méthyliques sur les spectres d'absorption du pyrrol et de ses dérivés; par **M. G. KORSCHUN** et **Mme C. ROLL.**

(4.10.1922.)

Nartley et Dobbie (1) et plus tard Purvis (2) ont trouvé que les solutions alcooliques du pyrrol ne présentent pas d'absorption sélective. D'après la figure 1, courbe 2, on voit que les solutions examinées par MM. Nartley et Dobbie ne sont pas assez concentrées pour atteindre la région d'absorption sélective. D'autre part, Purvis n'a pas déterminé tous les points nécessaires, quoiqu'il disposait de concentrations suffisantes (voir figure 1, courbe 3) pour trouver une des bandes d'absorption du pyrrol.

La courbe 1 (*fig.* 1) présente le spectre d'absorption du pyrrol d'après nos données. Elle montre une première bande d'absorption relativement large avec un maximum très peu accentué. De cette manière, cette bande pourrait être prise pour une extension de la courbe entre $1/\lambda$ 3200-3500 à la hauteur 100000-160000 mm. de la solution $1/10000n$. La seconde bande plus étroite donne un maximum bien prononcé à peu près à $1/\lambda$ 3800 à la hauteur 16000 mm.; plus loin la courbe fait un détour assez fort et, à partir de $1/\lambda$ 4000, montre une absorption générale.

La plupart des dérivés du pyrrol présentent de même une absorption sélective, les uns possèdent deux bandes, les autres une. Si l'on étudie un dérivé du pyrrol quelconque sans le mettre en comparaison avec d'autres dérivés, on obtient des résultats qui très souvent ne sont pas suffisants par eux-mêmes pour admettre une absorption sélective. Mais c'est seulement l'étude comparative et systématique des dérivés du pyrrol, provenant d'introduction

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1897, t. **73**, p. 603.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, 1910, t. **97**, p. 1657.

des différents radicaux dans des positions différentes, qui révèle la présence de l'absorption sélective. D'autre part, de cette étude

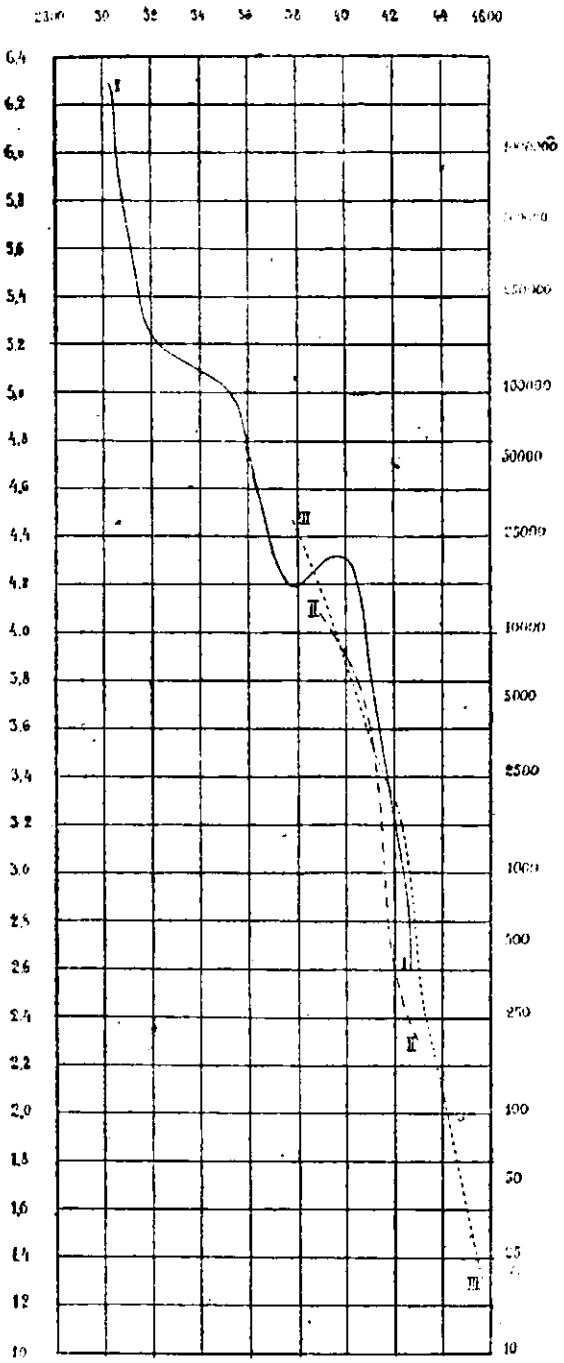


Fig. 1.

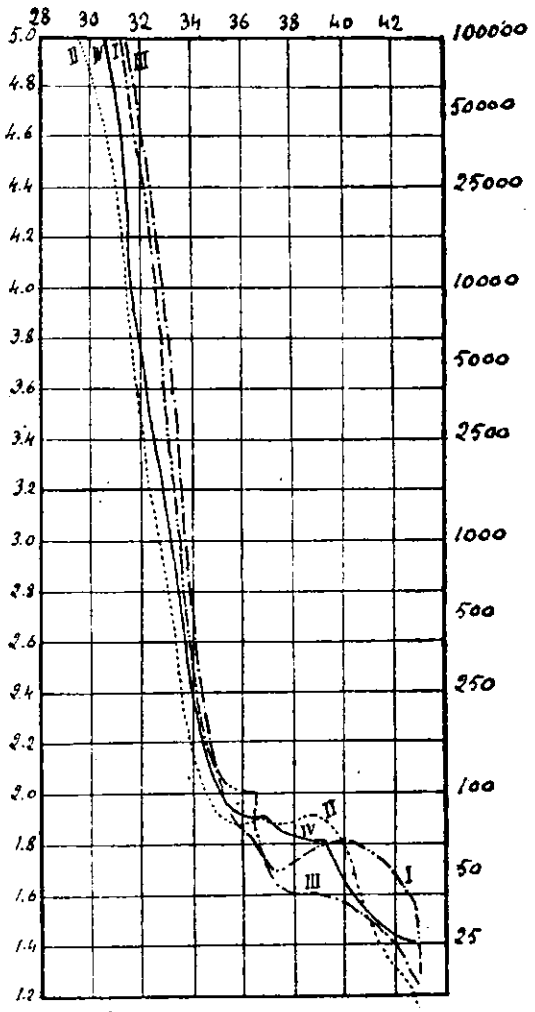


Fig. 2.

comparative, nous avons tiré la conclusion que les spectres des dérivés du pyrrol dérivent du spectre primordial du pyrrol en augmentant l'intensité de ce dernier. On peut trouver cette obser-

vation dans notre premier mémoire sur le spectre du pyrrol (1); elle est analogue à celle de M. Waliaschko (2) sur le développement des spectres des dérivés du benzène.

La publication de nos travaux spectrographiques fut suspendue par force majeure. Ce n'est qu'à présent que nous avons l'occasion de publier le deuxième mémoire. Pour faciliter la compréhension du présent mémoire et d'autres qui vont suivre, nous nous permettons d'ajouter cet aperçu assez bref du premier mémoire publié dans le *Journal Russe* (*l. c.*).

Dans notre présent essai nous avons l'intention d'étudier l'influence des groupes CH^3 en positions 1 et 3, car cette influence dépend de la position de ces groupes dans les molécules. Comme objets d'étude nous avons choisi les dérivés suivants :

1° Les éthers diméthyl-2.5, triméthyl-2.3.5, triméthyl-1.2.5 et tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-monocarboniques-4;

2° Les éthers diméthyl-2.5 et triméthyl-2.3.5-amino-1-pyrrol-monocarboniques-4;

3° Les éthers diméthyl-2.5 et triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarboniques-3.4;

4° Les éthers diméthyl-2.5- et triméthyl-2.3.5-uréido-1-pyrrol-monocarboniques-4;

5° Le triméthyl-1.2.5-pyrrol.

Vu l'instabilité des dérivés du pyrrol, ces derniers étaient préparés immédiatement avant l'expérience; dans quelques cas seulement qui seront indiqués plus tard, nous nous servions des dérivés préparés de longue date. Comme méthode de purification nous nous sommes servis de la distillation dans le vide; dans d'autres cas nous nous servions de la recristallisation. L'étude des propriétés physiques et souvent l'analyse élémentaire nous servaient d'indications de la pureté des substances.

L'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 a été préparé d'après L. Knorr (3) en mélangeant l'ammoniaque avec l'éther diacéto-succinique; quelquefois l'ammoniaque était remplacée par l'acétate d'ammonium en présence de l'acide acétique libre.

L'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 a été préparé d'après L. Knorr (4) en mélangeant l'éther diacéto-succinique avec l'acétate de méthylamine en présence de l'acide acétique libre.

(1) *Journ. Soc. chim. de Russie*, 1917, t. **49**, p. 153.
(2) *Journ. Soc. chim. de Russie*, 1914, t. **41**, p. 1820-1822.
(3) *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 392, 1558.
(4) *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 303.

L'éther diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4 a été préparé d'après J. Ussipoff et G. Korschun (1).

L'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 a été préparé d'après G. Korschun (2) en mélangeant l'ammoniaque avec l'éther diacéto-butyrique. Cette synthèse, d'après nous, est moins compliquée que celle de L. Knorr (3). La substance étudiée a été conservée durant 3 ans dans un flacon bouché à l'émeri. Les parties adhérentes aux parois du flacon étaient colorées en rouge, le reste présentait une coloration jaune rosâtre. Les parties colorées en rouge furent rejetées autant que possible. Quant au reste il fut recristallisé dans l'alcool dilué et la ligroïne chaude, mais les résultats laissaient à désirer. Nous avons alors distillé la substance dans le vide après recristallisation (dans la ligroïne, 2 fois, et l'alcool, 1 fois). La substance purifiée de cette manière était tout à fait acceptable pour l'expérience.

L'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-monocarbonique-4 a été préparé d'après G. Korschun et I. Frefilieff (4).

L'éther tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 fut préparé d'après nos données (5) en mélangeant l'éther diacéto-butyrique avec de l'ammoniaque.

L'éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-monocarbonique-4 a été préparé d'après G. Korschun (6).

L'éther triméthyl-2.3.5-amino-1-pyrrol-monocarbonique-4 fut préparé d'après nos données (7) à partir de l'éther diacéto-butyrique et de l'acétate d'hydrazine en présence d'une petite quantité d'acide acétique libre. De la sorte, nous avons essayé de préparer un dérivé de diazine-1.2 en partant de l'éther diacéto-butyrique et de l'hydrazine dans des conditions analogues à celles qui servent pour la synthèse des dérivés de diazine en partant de l'éther diacéto-propionique et de l'hydrazine, mais notre tentative n'a pas eu de succès.

L'éther diméthyl-2.5-uréido-1-pyrrol-monocarbonique-4 a été obtenu d'après MM. Borsche et Sponnagel (8). En outre, à part

(1) *Journ. Soc. chim. de Russie*, 1903, t. **35**, p. 630.

(2) *Atti dei Lincei* (5), t. **14**, I, p. 392; *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 1128.

(3) *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2762 et *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 21, 26, remarque.

(4) *Journ. Soc. chim. de Russie*, 1903, t. **35**, p. 631.

(5) *Travaux de la Soc. chim. de Kharkoff*, 1919.

(6) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2191.

(7) *Gazz. chim.*, 1911, t. **41**, partie I.

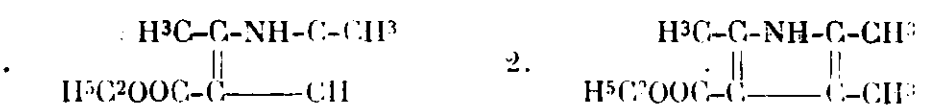
(8) *Annalen*, 1914, t. **331**, p. 315.

cela, nous avons préparé ce dérivé en collaboration avec M. Maximovitche en remplaçant la solution alcoolique par une solution aqueuse. Nous tâchions de varier les conditions de la réaction en employant tantôt une solution neutre, tantôt une solution acide (en présence d'une petite quantité d'acide acétique libre), tantôt une solution alcaline (en présence d'une petite quantité d'alcali). Dans tous ces cas, nous obtenions, comme résultat de réaction, un seul et même produit d'après son point de fusion et son spectre d'absorption, c'est-à-dire le produit identique à celui de MM. Borsche et Sponnagel. Ces auteurs le considéraient comme l'éther diméthyl-2.5-dihydro-$\Delta^{2.5}$-pyridazine-amide-1-carbonique-3; mais son spectre d'absorption donne une courbe d'un dérivé d'amino-1-pyrrol, car, d'après nos recherches, les dérivés de diazine-1.2 présentent une absorption sélective très prononcée (1).

L'éther triméthyl-2.3.5-uréido-1-pyrrol-monocarbonique-4 a été préparé d'après nos indications (2). Quoique la formule de ce produit soit indiquée tout à fait correctement dans notre mémoire, elle n'avait pas de base sûre. A présent sa structure est bien confirmée par son spectre d'absorption.

Enfin, le triméthyl-1.2.5-pyrrol a été préparé d'après L. Knorr (3) en chauffant l'acide triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4. Le produit fut distillé deux fois dans un courant d'hydrogène.

L'éther diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4 (formule 1), par analogie avec le pyrrol présente deux bandes d'absorption (voir



ligure 2, courbe 1). Une bande se déclare par une extension de la courbe à 1/λ 3500-3667 à la hauteur 100-120 mm. de la solution 1/10000*n*. La seconde bande est marquée plus distinctement, elle est placée à 1/λ 3700 à la hauteur 50 mm. de la sol. 1/10000*n* (4). Quant au pyrrol lui-même sa première bande est marquée par une extension de la courbe à 1/λ 3200-3500 à la hauteur 100000 mm., tandis que la seconde bande présente son maximum à 1/λ 3800 à la

(1) Les spectres des dérivés de diazine-1.2 seront décrits dans une des communications suivantes.

(2) *Gazz. chim.*, *l. c.*

(3) *Annalen*, t. **236**, p. 304.

(4) Dans la suite en indiquant la hauteur exprimée en mm., nous n'ajouterons plus la phrase « de la solution 1/10000*n* ».

hauteur 16000 mm. De la sorte, la première bande de l'éther, en comparaison avec celle du pyrrol, est déplacée vers l'extrémité de l'ultra-violet du spectre. La seconde bande a conservé la position de la seconde bande du pyrrol. Les deux bandes de l'éther sont beaucoup plus intenses que celles du pyrrol. En effet, la première bande de l'éther se trouve à la région correspondant à l'épaisseur de la solution mille fois plus forte que celle du pyrrol, la seconde correspond à l'épaisseur 320 fois plus forte. Enfin, il est facile de voir que le renforcement inégal des intensités de deux bandes en comparaison avec les intensités des bandes du pyrrol implique un rapprochement de ces bandes.

En passant à l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 (formule 2), c'est-à-dire en remplaçant encore un H dans le noyau pyrrolique par un groupe CH^3, nous observons un déplacement de la courbe vers la région visible (rouge) du spectre et en même temps une augmentation de l'absorption dans l'ultraviolet (voir figure 2, courbe 2). En même temps l'introduction de CH^3 en position 3 stimule un faible abaissement de la première bande d'absorption de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4 et un rehaussement de la seconde bande. A cause de ce double déplacement en sens inverse, les deux bandes de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 se trouvent placées à la même hauteur en se confondant presque l'une dans l'autre pour former une seule bande. Mais l'introduction de CH^3 en position 3 n'a presque pas influencée les nombres des vibrations (Vibrations-Zahlen) des maximums de deux bandes de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4 (comparer les nombres ci-dessous) :

	Première bande		Deuxième bande	
	1/λ.	mm.	1/λ.	mm.
Ether diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4	3600	100	3700	50
Ether triméthyl-2.3.5-pyrrol-carbonique-4 ..	3550	80	3700	80

Comme conclusion nous soulignons le fait suivant : l'introduction de CH^3 a provoqué un déplacement de la partie supérieure de la courbe vers le rouge du spectre et a augmenté l'absorption dans l'ultraviolet. La courbe de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-carbonique 4 est un peu inclinée vers la courbe de l'éther diméthyl-2.5. Cette inclinaison est causée par un déplacement inégal des parties supérieure et inférieure de la courbe de l'éther diméthyl-2-5-pyrrol-carbonique-4.

D'autre part, si nous remplaçons H, attaché à N du noyau pyrrolique de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4, par CH^3,

l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-carbonique-4 (formule 3) qui en résulte présente une courbe un peu différente de celle de l'éther trimé hyl-2.3.5-pyrrol-carbonique-4. Dans ce cas nous observons

3. $H^3C-C-N(CH^3)-C-CH^3$ 4. $H^3C-C-N(CH^3)-C-CH^3$

H^5C^2OOC-C ——— CH H^5C^2OOC-C ——— $C-CH^3$

un déplacement quoique faible, mais bien visible de la courbe vers l'ultra-violet et en même temps un affaiblissement de l'absorption à l'extrémité de l'ultra-violet (voir figure 2, courbe 3); les deux bandes s'abaissent un peu. Il est à remarquer qu'on constate très rarement un affaiblissement de l'absorption causé par l'introduction de CH^3 dans la molécule. Ainsi MM. Waliaschko et Drouzinine (1) ont observé que l'introduction de CH^3 dans la molécule de l'aniline augmente son absorption, surtout elle augmente l'intensité de la bande α, en déplaçaut tout le spectre vers la région rouge; en même temps, si l'on introduit CH^3 dans la molécule de l'acétanilide, on obtient des résultats inverses: l'absorption s'affaiblit et la courbe se déplace vers l'ultra-violet. Les auteurs ne trouvent pas d'explication pour ce phénomène.

Maintenant, remplaçons les deux atomes de H qui restent dans le noyau de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4 par 2 CH^3, c'est-à-dire passons à l'éther tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-carbonique-4 (formule 4). Dans ce cas la courbe de cet éther est plus ressemblante à la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5 qu'à celle de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-monocarbonique-4. Si nous considérons cet éther comme produit de remplacement de H dans le noyau de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-carbonique-4, il est facile à voir que l'introduction du CH^3 en position 3 a une influence sur le spectre d'absorption de cet éther semblable à l'influence du même CH^3 sur le spectre de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4. En effet, la courbe de l'éther tétraméthyl- (figure 2, courbe 4) en comparaison avec la courbe de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-carbonique-4: 1° est déplacée vers la région rouge du spectre, ce déplacement est plus accentué dans la partie supérieure; 2° présente un agrandissement de l'absorption générale dans l'extrême ultra-violet; 3° en accord avec l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-carbonique-4, la courbe présente deux bandes d'absorption, quoique peu marquées. Le maximum de la première bande d'absorption de l'éther tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-carbo-

(1) *Journ. de la Soc. Chim. de Russie*, 1913, t. **14**, p. 2032.

nique-4 se trouve près de $1/\lambda$ 3600 à la hauteur 80 mm., le maximum de la seconde bande est placé près de $1/\lambda$ 3800 à la hauteur 60 mm. De la sorte les bandes d'absorption de l'éther tétraméthyl se trouvent à peu près aux mêmes nombres de vibrations que les bandes des éthers diméthyl-2.5 et triméthyl-2.3.5-pyrroliques.

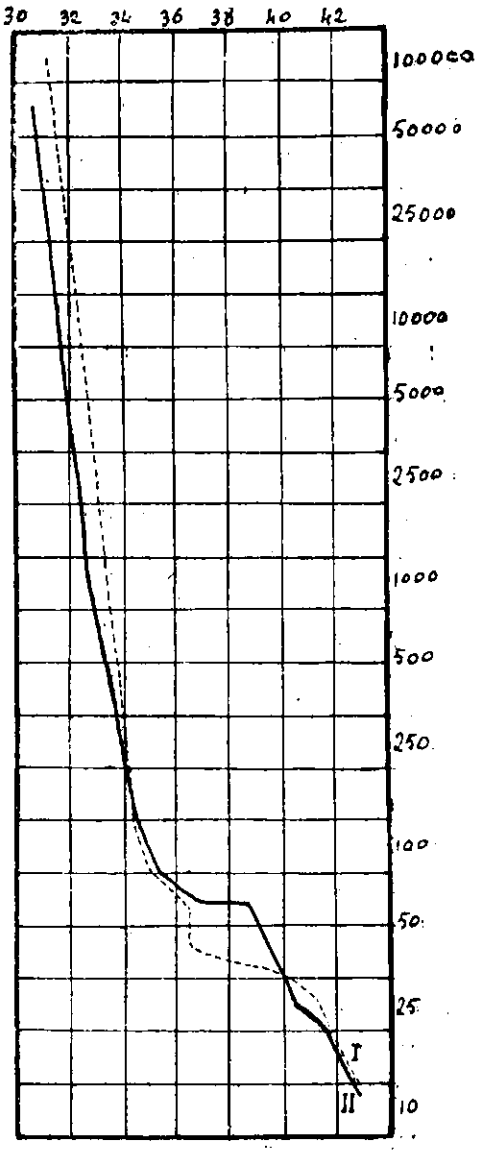


Fig. 3.

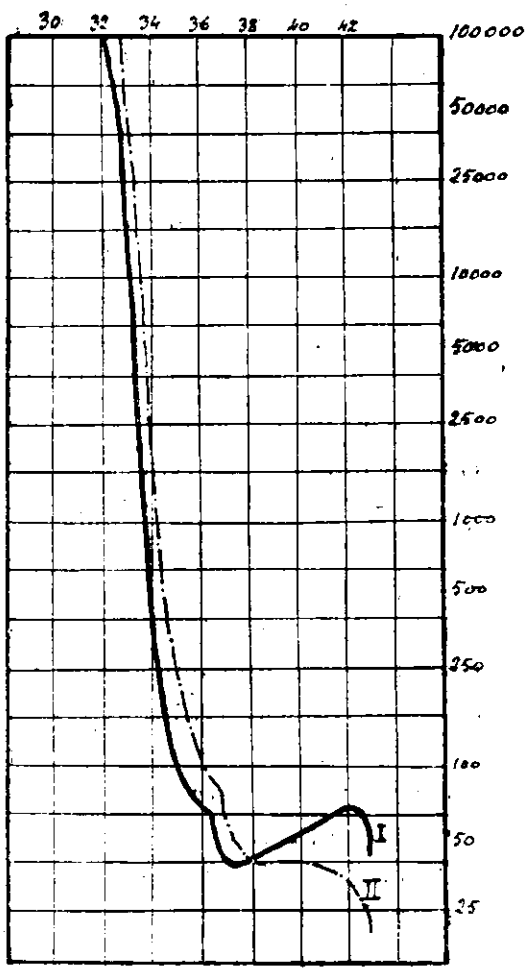


Fig. 4.

Plus loin, la première bande de l'éther tétraméthyl est déplacée vers les faibles épaisseurs, tandis que la seconde, au contraire, vers les épaisseurs plus fortes que celles de l'éther diméthyl-2.5-pyrrolique. Cela se trouve bien en accord avec la constatation que nous avons faite en décrivant le spectre de l'éther triméthyl-2.3.5. En faisant la comparaison des courbes des éthers tétraméthyl-1.2.3.5

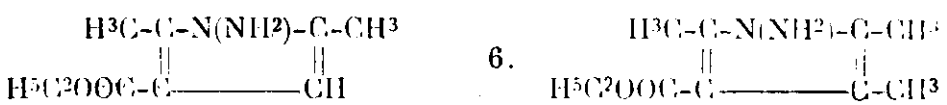
et triméthyl-2.3.5, nous voyons que la première bande de l'éther tétra- est légèrement déplacée vers les faibles épaisseurs, la seconde, au contraire, vers les fortes épaisseurs. Conclusion : l'introduction de CH^3 en position 3 dans l'éther triméthyl-1.2.5 accentue moins le déplacement de la seconde bande de cet éther vers les fortes épaisseurs que l'introduction analogue dans l'éther diméthyl-2.5. On trouve l'explication de ce fait dans l'influence de CH^3 en position 1 de l'éther tétra-, car le groupe CH^3 dans cette position doit déplacer la seconde bande vers les épaisseurs plus faibles (comparer avec le spectre de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrolique).

La partie supérieure de la courbe de l'éther tétra- est aussi influencée par les 2 CH^3 indiqués dessus. En effet, cette partie, en comparaison avec la partie analogue de la courbe de l'éther diméthyl-2.5, est déplacée vers la région rouge du spectre; ici, sans doute, nous retrouvons de nouveau l'influence de CH^3 en position 3. Mais il faut, tout de même, constater que ce déplacement est moins accentué que le déplacement analogue du spectre de l'éther triméthyl-2.3.5. Il faut attribuer ce fait à l'influence de CH^3 en position 1 qui, quoique moins forte que l'influence de CH^3 en position 3, atténue, tout de même, l'effet du dernier.

Notons encore que le passage de l'éther diméthyl-2.5 à l'éther triméthyl-2.3.5 implique un déplacement du maximum de la seconde bande vers les épaisseurs renforcées de 30 mm. Le maximum de la seconde bande de l'éther diméthyl-2.5 est placé à 50 mm. et celui de l'éther triméthyl-2.3.5 à 80 mm.

Si nous passons de l'éther triméthyl-1.2.5 à l'éther tétra-, nous constatons un déplacement un peu plus faible du maximum de la seconde bande. Le maximum de l'éther triméthyl-1.2.5, est placé à 40 mm. et celui de l'éther tétra- à 60 mm.

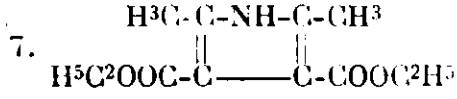
Passons en revue les spectres des éthers diméthyl-2.5-amino-1 (formule 5) et triméthyl-2.3.5-amino-1-pyrrol-carbonique-4 (formule 4) :

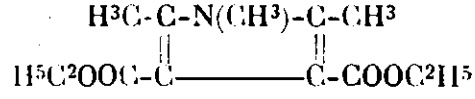


Le spectre de la première substance comporte deux bandes, l'une présente une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3500-3650 à la hauteur 80-60 mm. (voir figure 3, courbe 1). La seconde est plus visible ; son maximum, bien peu prononcé, se trouve à $1/\lambda$ 3700 à la

hauteur 40 mm. Les deux bandes se trouvent aux mêmes nombres de vibration que les bandes de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4. L'introduction de CH^3 en position 3 dans le noyau de l'éther diméthyl-2.5-amino-1 ne change presque rien à la position de la première bande. La seconde bande se trouve déplacée vers les épaisseurs plus fortes; de la sorte, les deux bandes se confondent dans une seule bien plus large, présentée par une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3500-3850 à la hauteur 100-80 mm. (voir figure 3, courbe 2). A part cela la partie supérieure de la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5-amino-1 sous l'influence de CH^3 en position 3 est déplacée vers le rouge du spectre et se trouve en même temps légèrement inclinée vers la courbe de l'éther diméthyl-2.5-amino-1. pareillement à l'inclinaison de la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5 vers la courbe de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique-4. Ainsi, dans le cas cité, l'influence de CH^3 en position 3 est analogue en tout à l'influence du même CH^3 de la molécule de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-carbonique-4.

La courbe du spectre de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule 7) présente aussi deux bandes d'absorption





presque confondues en une seule (voir figure 4, courbe 1). La première n'est qu'une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3500-3650 à la hauteur 100-60 mm. Le maximum de la seconde bande, un peu plus marqué, se trouve à $1/\lambda$ 3725 à la hauteur 40 mm. Si on introduit dans l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 encore un CH^3, c'est-à-dire si on passe à l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique 3.4 (formule 8), comme il est facile de le prévoir d'après les études des dérivés du pyrrol-monocarbonique, on remarque un déplacement de la courbe vers l'ultra-violet. En même temps les deux bandes de l'éther diméthyl-dicarbonique se confondent presque en une seule bande. La première bande de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 est si peu prononcée qu'en réalité on ne voit distinctement qu'une seule bande. La présence de deux bandes devient indiscutable seulement après la comparaison de cette courbe avec d'autres décrites dans ce mémoire. La première bande d'absorption de cet éther est présentée par une extension de la courbe bien faible à $1/\lambda$ 3600-3670 à la hauteur 100-80 mm., c'est-à-dire qu'elle se trouve dans les épaisseurs un peu plus fortes

que celles de l'éther diméthyl-2.5-dicarbonique. La seconde bande présente une extension de la courbe à peu près à 1/λ 3800 à la hauteur 40-32 mm., c'est-à-dire presque à la même hauteur que la bande correspondante de l'éther diméthyl-2.5-dicarbonique.

En passant de l'éther diméthyl-2.5-uréido-1-pyrrol-monocarbonique-3 (formule 9) à l'éther triméthyl-2.4.5-uréido-1-pyrrol-monocarbonique-4 (formule 10) nous pouvons observer la même influence

9. $H^3C-C-N(NH-CO-NH^2)-C-CH^3$
$H^5COOC-C$ ——— CH

10. $H^3C-C-N(NH-CO-NH^2)-C-CH^3$
H^5C^2OOC-C ——— $C-CH^3$

de CH^3 en position 3. Les courbes des uréido-dérivés conservent le caractère général des courbes des amino-dérivés, quoiqu'elles soient légèrement déplacées, à 50-100 1/λ; vers l'ultra-violet. Le spectre d'absorption de l'éther diméthyl-2.5-uréido-1-pyrrol-carbonique-4 est formé d'une seule bande peu distincte qui présente une extension de la courbe près de 1/λ 3700 à la hauteur approximativement de 60 mm. (voir figure 5, courbe 1). La courbe du spectre d'absorption de l'éther triméthyl-2.3.5-uréido-1-pyrrol-carbonique-4, comme on peut conclure de nos recherches antérieures, est déplacée vers le rouge à peu près à 1/λ 100. A part cela cette courbe est formée de deux bandes. La première présente une extension à peu près de 1/λ 3550 à 1/λ 3700 à la hauteur 80-60 mm. La seconde, plus distincte, présente aussi une extension à 3700-3900 à la hauteur de 40 mm. En comparant les deux courbes des uréido-dérivés, il est facile de constater l'influence de CH^3 en position 3; ici, comme dans d'autres cas, il s'opère un déplacement des bandes vers les épaisseurs relativement plus fortes.

Enfin nous avons étudié le spectre d'absorption de triméthyl-1 2.5-pyrrol (formule 11) :

$H^3C-C-N(CH^3)-C-CH^3$
HC ——— CH 11.

Dans la figure 6 on trouve à côté de sa courbe la courbe du pyrrol. En examinant les deux courbes nous voyons que celle du triméthyl-1.2.5-pyrrol est un peu déplacée vers le rouge. Elle coupe la courbe du pyrrol au niveau de sa première bande. Le

spectre d'absorption du triméthyl-1.2.5-pyrrol est muni d'une bande d'absorption qui présente une extension de la courbe de $1/\lambda$ 3150 à la hauteur 250000 mm. Cette bande d'absorption correspond à la première bande du pyrrol, mais elle est moins distincte. La seconde bande du triméthyl-1.2.5-pyrrol n'est pas visible, parce que la

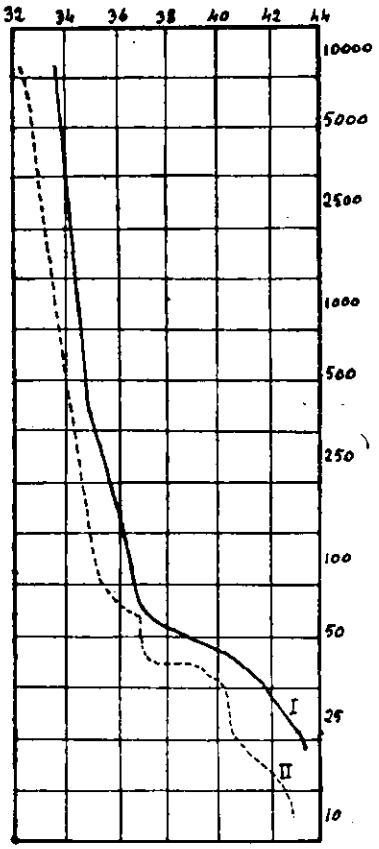


Fig. 5.

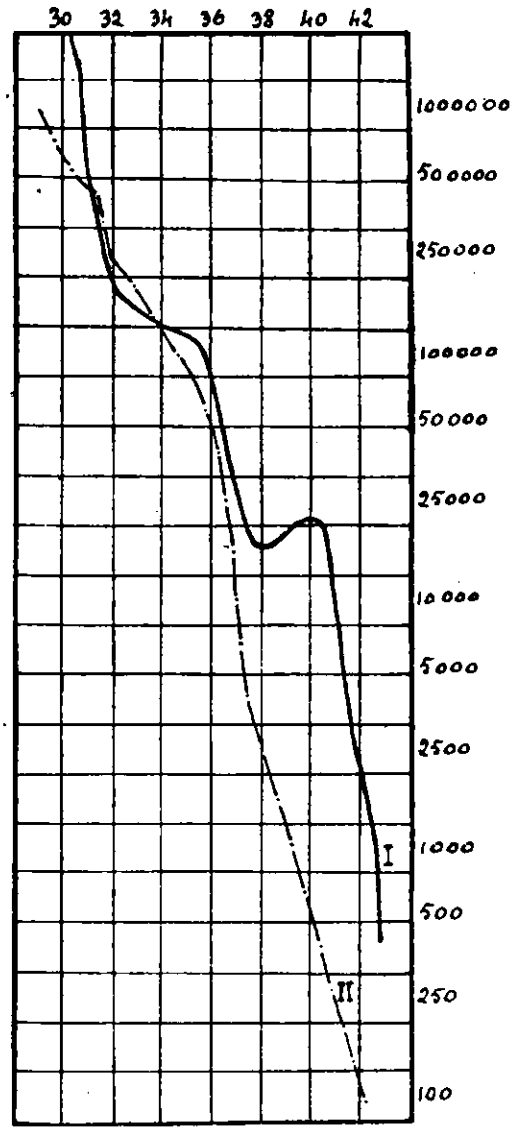


Fig. 6.

présence des trois groupes CH^3 augmente fortement l'absorption générale du pyrrol. Le spectre d'absorption du triméthyl-1.2.5-pyrrol, quoique bien peu distinct, nous permet tout de même d'affirmer que le renforcement des intensités des bandes, qu'on remarque en passant du pyrrol à ses dérivés, ne dépend pas des 3 CH^3. D'autre part, dans tous les cas décrits, le groupe CH^3 en

position 1 était cause du déplacement de la courbe vers l'ultra-violet. Cette remarque doit évidemment être aussi applicable au cas du spectre du triméthyl-1.2.5-pyrrol; mais en réalité la courbe de ce dérivé du pyrrol est déplacée en sens inverse, c'est-à-dire vers le rouge du spectre. Ce fait peut être expliqué seulement par la supposition que les deux CH^3 en positions 2 et 5 dans la molécule du triméthyl-pyrrol exercent une influence opposée à celle de CH^3 en position 1, en contribuant au déplacement de la courbe vers le rouge. Les mêmes groupes CH^3 en positions 2 et 5 sont cause du renforcement de l'absorption générale dans la région de l'ultra-violet. Il est facile de constater ce renforcement en examinant les courbes de la figure 6.

De nos recherches nous tirons les conclusions suivantes :

1° Si nous introduisons dans un dérivé du pyrrol un groupe CH^3 en position 1 (c'est-à-dire lié avec N), la courbe se déplace vers l'ultra-violet. En même temps si le dérivé donné présente deux bandes d'absorption, ces bandes se confondent en une seule qui descend vers les épaisseurs de la solution plus faible;

2° Par contre, si nous introduisons dans un dérivé du pyrrol le CH^3 en position 3, la courbe se déplace vers le rouge, en même temps la première bande s'abaisse, la seconde monte;

3° Les CH^3 en positions 2 et 5 dans la molécule du triméthyl-1.2.5-pyrrol déplacent la courbe vers le rouge;

4° Trois CH^3 introduits dans le pyrrol en position 1, 2 et 5 n'augmentent que très peu l'intensité des bandes d'absorption.

N° 6. — Sur le pouvoir dissimulateur du sulfate vert de chrome condensé ; par M. A. RECOURA.

(24.11.1922.)

J'ai établi autrefois (*Ann. de Ch. et Phys.*, 1895 (7) t. 4) que le sulfate vert de chrome, que j'ai obtenu par la déshydratation partielle du sulfate violet solide par la chaleur, est un complexe, dans lequel la totalité de l'acide sulfurique est dissimulé et que, de plus, ce complexe a la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique ou les sulfates métalliques, en donnant de nouveaux complexes, que j'ai appelé les chromosulfates, dans lesquels l'acide sulfurique du sulfate métallique est également dissimulé. J'ai établi qu'une molécule de sulfate vert peut ainsi dissimuler jusqu'à trois molécules de sulfate métallique.

Le sulfate vert a été, depuis, l'objet de nombreuses recherches. En particulier, Colson (*Ann. de Ch. et de Phys.* (8), t. **12**) a établi que, immédiatement après sa dissolution dans l'eau, il y existe sous une forme condensée $[Cr^2 3SO^4]^2$ et que, si on conserve cette dissolution à une température voisine de 0°, il se dipolymérise lentement et qu'au bout de 24 heures environ la dépolymérisation est complète. La dissolution renferme alors la molécule simple $Cr^2 3SO^4$. Mais c'est encore le complexe vert, dans lequel la totalité de l'acide sulfurique est dissimulée; il continue à évoluer en dissolution et ce n'est qu'un peu plus tard que commencent à apparaître les ions SO^4 décelables par les réactifs.

Ce sont certaines propriétés de cette forme condensée, passagère, du sulfate vert que je me propose d'étudier dans ce travail. Je vais montrer que, sous cette forme, le sulfate vert possède, vis-à-vis des sulfates métalliques, un pouvoir dissimulateur considérable et, qu'alors que, sous sa forme simple, une molécule de sulfate vert ne peut dissimuler que trois molécules de sulfate métallique, *sous sa forme condensée, une molécule de sulfate vert peut dissimuler des centaines de molécules de sulfate métallique.*

Mais ces énormes complexes, formés par l'union d'une molécule de sulfate vert avec un grand nombre de molécules de sulfate métallique, sont, bien entendu, très fragiles, et, pour pouvoir constater leur existence, il faut se placer dans des conditions, que je préciserai plus loin, en étudiant les divers facteurs qui influent sur leur stabilité. Toutefois, je dirai dès maintenant que, comme cela a été reconnu déjà, pour bien d'autres complexes imparfaits, c'est à 0° et en liqueur acide qu'il convient de les étudier, la présence d'un acide étant indispensable pour combattre les effets de l'hydrolyse. Toutes les expériences que je vais décrire ont été faites en prenant comme dissolvant une liqueur décinormale d'acide azotique, et comme sulfate métallique opposé au sulfate vert le sulfate de potassium. Comme réactif des ions SO^4, j'ai employé, suivant les circonstances, tantôt la benzidine, tantôt le chlorure de baryum. Comme l'ont signalé MM. Kling et Florentin, quand il s'agit de *doser* les ions SO^4 précipitables, la benzidine donne des résultats plus corrects; mais, quand il s'agit de constater l'absence totale de précipité, le chlorure de baryum est plus sûr, parce que, dans les liqueurs acides comme celles que j'employais, le sulfate de benzidine est sensiblement soluble et peut donner lieu à des solutions sursaturées, où il est parfois difficile de faire cesser la sursaturation, de sorte que l'on ne peut pas conclure avec sûreté d'une absence de précipité. Quoi qu'il

en soit, et quel que fût le réactif employé, pour chaque expérience, j'ai toujours déterminé, par une mesure spéciale, la correction à effectuer du fait de la solubilité du sulfate de benzidine ou du sulfate de baryum, dans les conditions de l'expérience.

Je vais d'abord établir le fait fondamental, qui est l'influence de l'état de polymérisation du sulfate vert (c'est-à-dire l'âge de sa dissolution) sur son pouvoir dissimulateur. Je vais décrire, à titre d'exemple du mode opératoire employé, une des nombreuses expériences, que j'ai faites. Je fais une dissolution titrée de sulfate vert, que je conserve à 0°. Je réalise aussitôt le mélange : 1 mol. sulfate vert + 140 mol. SO^4K^2 + 140 mol. benzidine, de façon que la solution finale soit 1/200 normale en $\frac{SO^4K^2}{2}$ et décinormale en acide azotique. Je conserve ce mélange à 0° pendant une demi-heure en agitant énergiquement de temps en temps ; puis je dose le sulfate de benzidine précipité. Je répète ensuite cette expérience à plusieurs reprises, en employant la même dissolution de sulfate vert d'âge croissant. Voici les résultats obtenus dans cette série d'expériences :

Age de la dissolution de sulfate vert ajoutée au sulfate de potassium.	Nombre de molécules SO^4K^2 dissimulées par 1 mol de sulfate vert.
0 heure	68mol
2 heures	41
5 —	27
8 —	19
24 —	9
3 jours	0

Ces expériences établissent d'une façon indiscutable l'influence du degré de polymérisation du sulfate vert sur son pouvoir dissimulateur, puisque, pendant les premières 24 heures, le sulfate vert, d'après les mesures de Colson, s'est dépolymérisé complètement, sans cesser d'être complexe.

Je vais maintenant indiquer les circonstances qui influent sur la stabilité de ces complexes formés par le sulfate vert condensé avec les sulfates métalliques. Un premier facteur qui intervient c'est l'acidité de la liqueur, qui s'oppose à l'hydrolyse. C'est ainsi que, tandis que dans l'expérience que j'ai décrite, qui était réalisée dans une liqueur décinormale en acide azotique, une molécule de sulfate vert dissimulait 68 molécules de sulfate de potassium, dans une expérience analogue faite dans l'eau pure, j'ai trouvé que, dans les circonstances les plus favorables, une

molécule de sulfate vert condensé ne dissimule que 6 molécules de sulfate de potassium.

Mais le facteur qui a la plus grande influence sur la fragilité du complexe, c'est la concentration de la dissolution. Plus la dissolution est concentrée, moins les réactifs respectent l'existence du complexe. C'est ainsi que, tandis que, dans une dissolution 1/200 normale en $\frac{SO^4K^2}{2}$, 1 mol. de sulfate vert dissimule 68 mol. SO^4K^2, dans une dissolution 1/100 normale, elle n'en dissimule que 18 mol. et dans une dissolution 1/50 normale, 7 mol. seulement.

Pour les dissolutions de sulfate de potassium plus étendues que 1/200 normales, je n'ai pu employer la benzidine comme réactif, en raison de la solubilité trop grande du sulfate de benzidine. J'ai employé le chlorure de baryum; mais alors, pour les raisons déjà indiquées, au lieu de doser la proportion de sulfate de potassium précipité par le réactif dans un mélange de sulfate vert et de sulfate de potassium en excès, j'ai cherché à réaliser des mélanges ne précipitant pas du tout par le chlorure de baryum. Ces expériences ont été faites, comme les précédentes, dans des liqueurs azotiques décinormales. Dans ces liqueurs, le sulfate de baryum est sensiblement soluble; on a toujours tenu compte de cette solubilité. J'ai pu ainsi constater que la résistance du complexe croît très rapidement avec la dilution dans des proportions énormes. Voici, par exemple, une expérience frappante. A une dissolution 1/400 normale de $\frac{SO^4K^2}{2}$, on ajoute la quantité minuscule de sulfate vert récent nécessaire pour réaliser le mélange : *une molécule sulfate vert + deux mille quatre cents molécules* SO^4K^2, puis on y verse la quantité équivalente d'une solution 1/400 normale de chlorure de baryum, c'est-à-dire deux mille quatre cents molécules et on abandonne la liqueur à 0°. Au bout de cinq heures, il n'y a encore aucun précipité, alors que, si on fait la même expérience en employant du sulfate vert âgé de trois jours, on constate qu'au bout de cinq heures, la totalité du sulfate de potassium a été précipitée (compte tenu de la solubilité du sulfate de baryum).

Tous ces faits établissent qu'il y a une profonde différence entre les propriétés du sulfate vert condensé $[Cr^{2}3SO^4]^2$ et celles du complexe simple. Malheureusement, en raison de la teneur élevée des liqueurs en acide étranger, il n'est pas possible de les soumettre à des mesures physiques.

J'ajouterai quelques renseignements relatifs à la préparation du

sulfate vert. Celui que j'ai employé dans ces expériences était obtenu en déshydratant partiellement le sulfate violet à l'étuve à la température de 75°. J'arrêtais la déshydratation quand le sulfate avait la composition $Cr^2 3SO^4.6H^2O$. Une déshydratation plus avancée présente l'inconvénient que le sulfate obtenu ne se dissout dans l'eau glacée qu'avec une extrême lenteur, et alors il devient difficile de suivre son évolution pendant les premières heures. Mais, pour être certain d'avoir un produit homogène, il faut prendre certaines précautions. Si on effectue la déshydratation à l'air libre, elle est trop rapide et on constate que, dans ces conditions, l'échantillon de sulfate vert est constitué par des plages inégalement déshydratées. Il vaut mieux enfermer l'échantillon à déshydrater dans un exsiccateur à acide sulfurique que l'on maintient à 75°. Dans ces conditions, la déshydratation est beaucoup plus lente, et on obtient un produit parfaitement homogène. Le sulfate à six molécules d'eau se dissout complètement dans l'eau glacée en quarante minutes environ.

N° 7. — Sur l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique. Production d'alcool éthylique, de sulfate diéthylique et d'hydrocarbures liquides, par M. A. DAMIENS (1).

(11.11.1921).

Nous avons repris l'étude de l'action de l'acide sulfurique, dans diverses conditions, sur l'éthylène. Cette réaction est importante, au point de vue scientifique comme au point de vue industriel, et elle a déjà été l'objet de nombreuses recherches, ayant surtout pour but de l'utiliser à produire de l'alcool éthylique, à partir de l'éthylène industriel.

M. Berthelot, à qui est due la synthèse de l'alcool par ce procédé, a montré, dans des expériences classiques, l'extrême lenteur de la réaction. Les auteurs qui lui ont succédé ont surtout examiné les moyens de l'accélérer et de le rendre utilisable. L'intervention de la chaleur a été préconisée pratiquement dans ce but (Fritzsche (2), Bury et Ollander (3), Plant et Sidgwick (4)). L'action de catalyseurs a été aussi proposée par MM. Lebeau et Damiens (5). Nous avons repris le même objectif, en portant

(1) Ce mémoire constitue le pli cacheté n° 300, déposé le 11 novembre 1921.
(2) Fritsche, *Chem. Zeit.*, 1898, t. 21, p. 27; *Chem. Ind.*, 1912, t. 35, p. 637.
(3) Bury et Ollander, Institut des Ingénieurs du Cleveland, 15 déc. 1919.
(3) Plant et Sidgwick, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1921, t. 11, p. 14.
(5) P. Lebeau et A. Damiens, *Ann. Chim....*, 1917 (9), t. 8, p. 221.

surtout notre attention sur l'influence de catalyseurs qui permettent, comme l'ont montré ces derniers auteurs, de fixer rapidement l'éthylène par l'acide sulfurique à froid. Ce sont là des conditions précieuses dont l'intérêt pour la production industrielle de l'alcool et de l'éther à partir de l'éthylène a été mis en évidence par M. de Loisy (1), surtout avec l'aide de catalyseurs dérivés de métaux communs.

L'éthylène utilisé dans nos essais a été préparé par la méthode de Newth (2) et de Montmollin (3), par action des vapeurs d'alcool sur l'acide phosphorique dans un ballon de quartz vers 230°. La purification a été réalisée par des lavages répétés dans l'acide sulfurique, dans l'eau, puis de nouveau dans l'acide sulfurique. Ce gaz était complètement absorbable par le réactif sulfovanadique et il présentait des constantes de combustion très sensiblement théoriques :

	Trouvé.	Théorie.
Volume	1.20	»
Contraction	2.42	2.40
Gaz carbonique	2.42	2.40

Nous avons étudié la question d'une façon aussi rationnelle que possible, en examinant l'influence sur l'absorption des différents facteurs susceptibles d'intervenir.

Les différents facteurs pouvant influer sur la vitesse d'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique sont d'ordre physique et d'ordre chimique.

C'est d'abord la composition du réactif et la concentration du gaz en éthylène ; ce sont ensuite, puisque le milieu est hétérogène, les conditions de contact entre le gaz et le réactif (surface et renouvellement de cette surface par l'agitation). C'est enfin la température. Pour étudier la valeur de ces différents facteurs, nous avons fait des mesures de vitesses d'absorption, en plaçant un certain volume de gaz dans une cloche graduée sur la cuve à mercure, en présence du réactif considéré, et dans des conditions bien définies. Le tableau suivant rend compte des résultats.

De ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes, au sujet de l'influence des différents facteurs de l'expérience.

A. Composition du réactif. Les essais étant faits avec des acides à 99,5, 97,5, 95,5 0/0 SO^4H^2, toutes autres conditions égales, les

(1) De Loisy, *C. R....*, 1920, t. **170**, p. 50. *Rev. mét.*, 1920 (1), t. **17**, p. 56.
(2) Newth, *Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 915.
(3) De Montmollin, *B. S C.* (4), 1916, t. **19**, p. 242.

vitesses sont environ de 3 à 5 fois plus fortes pour le premier que pour le dernier.

Vitesses d'absorption à l'état statique.

N° de l'essai.	Concentration de l'éthylène p. 100.	Conditions de l'essai.	Surface de contact moyenne.	Température.	Volume d'éthylène absorbé à l'heure. Acide à 99.5 0/0 SO^4H^2.	Acide à 97.5 0/0 SO^4H^2.	Acide à 95.5 0/0 SO^4H^2.
1	pur	Contact sans agitation.....	c^2 65	15°	2.1	1.4	0.7
2	pur	Id. (suite).....	65	15	1.59	0.79	0.36
3	pur	1200 sec. à l'heure.	>65	15	14	7	2.8
4	pur	1200 —	>65	25-29	14	7	2.8
5	pur	1200 —	>65	10-45	25.2	16.8	8.4
6	pur	1200 secousses....	>65	60	36	23	10
7	50-45.3	1200 sec. à l'heure.	>65	15	5.6	—	—
	50-47.1	1200 —	>65	15	—	3.5	—
	50-48.8	1200 —	>65	15	—	—	1.4
8	20-15.20	1200 secousses....	>65	15	2.8		
	20-17.7	1200 —	>65	15	—	1.4	—
	20-18.8	1200 —	>65	15	—	—	0.7
9	pur	12000 sec. à l'heure.	>65	15	56	28	14
10	pur	12000 —	>65	40-45	117.6	80	42
11	50-44.7	12000 —	>65	15	25.2		—
	50-47.1	12000 —	>65	15	—	14	—
	50-48.8	12000 —	>65	15	—	—	5.6

B. Contact. Dans toutes nos expériences, la surface de contact est d'environ 65 cq. Si l'on agite, cette surface s'accroit de celle des gouttelettes de réactif projetées dans la masse de gaz.

C'est ce que nous exprimons dans le tableau par l'indication > 65 cq.

En comparant les essais 1 et 2 sans agitation, on voit que l'absorption est très faible dans l'essai 1, plus faible encore dans l'essai 2, suite du premier. C'est que la surface de l'acide se sature de gaz et que la diffusion dans l'acide sulfurique très visqueux est fort lente. En continuant les observations sans toucher à la cloche, les vitesses deviennent de plus en plus faibles et s'annulent même. D'où nécessité de renouveler les surfaces.

Il faut aussi les multiplier. Pour 1.200 secousses à l'heure

à 15° (n° 3), la vitesse est de 4 à 6 fois plus élevée que si l'on n'agite pas. Pour 12.000 secousses (n° 9), elle est encore 4 à 5 fois plus forte, soit de 20 à 27 fois que sans agitation. A 40-45°, la vitesse pour 12.000 secousses est de même environ 5 fois plus grande que pour 1.200 secousses à la même température.

C. Pression du gaz. Si, au lieu d'utiliser de l'éthylène pur, on emploie de l'éthylène dilué, dans l'air par exemple, la vitesse d'absorption diminue notablement. Pour un gaz à 50 0/0 d'éthylène, la vitesse décroît d'environ 50 0/0 (cf : 3 et 7). Pour un gaz à 20 0/0 d'éthylène, la perte de vitesse est d'environ 80 0/0 (n° 8). La vitesse varie donc sensiblement en fonction de la concentration de l'éthylène dans le gaz.

D. Température. L'action de la chaleur est l'une des plus importantes à envisager. Nous avons dit que jusqu'aujourd'hui les auteurs ont surtout eu recours à une augmentation de température pour accroître la vitesse de réaction.

Les expériences précédentes montrent que la vitesse triple sensiblement, toutes conditions égales, si l'on chauffe de 25° à 60°.

En opérant avec de l'acide chauffé à des températures un peu supérieures à 60°, l'absorption se fait avec une vitesse rapidement croissante, mais comme l'ont remarqué Bury et Ollander, il commence à se produire une décomposition partielle de la matière organique avec production de charbon et de gaz sulfureux. Plant et Sidgwick ont contesté cette conclusion, l'attaque d'après eux ne se produisant que vers 100°. En réalité, le phénomène observé est différent, si l'on considère l'éthylène pur (Plant et Sidwick) ou l'éthylène contenu dans un gaz complexe tel que le gaz de houille (Bury et Ollander). En tenant compte de cette différence de nature du produit d'origine, nous avons retrouvé ces deux conclusions. Pratiquement il y a donc un optimum d'absorption un peu au-dessus de 60°.

En résumé, envisageant seulement la vitesse d'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique, les facteurs les plus importants sont : l'agitation qui augmente et renouvelle les surfaces de contact (facteur positif 20 à 27 pour 12.000 secousses à l'heure), la pression du gaz (facteur positif, sensiblement : $\frac{V}{V'} = \frac{P}{P'}$), la concentration de l'acide employé (vitesse diminuée de moitié pour présence de 2 0/0 d'eau). La température (facteur positif 3 à 60°, supérieur au-dessus, contrarié par la destruction de la matière

organique sous l'influence de l'acide sulfurique. Il semble qu'il y ait un optimum vers 60°).

En faisant abstraction de la pression du gaz, qu'on ne peut faire varier sans frais, dans les limites utiles, il apparaît que la surface de contact est un facteur très important sur la valeur duquel on ne s'est pas arrêté jusqu'ici. L'élévation de température est aussi très efficace, mais jusqu'à une certaine limite seulement, à cause de l'optimum signalé et aussi parce que les appareils de métal à mettre en œuvre sont attaqués par l'acide chaud.

Influence de catalyseurs. — Il fut établi en 1913 par MM. P. Lebeau et A Damiens, au cours d'une étude qui aboutit à l'établissement d'une méthode générale d'analyse des gaz, que l'éthylène est absorbé beaucoup plus rapidement par l'acide sulfurique à 66° Baumé si cet acide renferme certains corps jouant le rôle de catalyseurs, en présence de mercure métallique : les anhydrides vanadique, uranique, les acides sulfotungstique et sulfomolybdique sont dans ce cas. Les essais faits par ces auteurs pour étudier plus complètement ces réactions, interrompus par la guerre, avaient toutefois permis de constater que la catalyse ne se produit que si les réactifs ont été réduits, soit par le mercure présent dans les expériences précédentes, soit par d'autres moyens.

Nous avons poursuivi l'étude des catalyseurs cités plus haut et de quelques autres moins rares et moins coûteux. Les premiers essais ont été faits sur l'éthylène pur, et sur une cuve à mercure.

Nous avons en outre utilisé pour ces déterminations des appareils comportant deux ballons concentriques soudés à leur col, et entre les parois desquels circule un courant d'eau. Le ballon intérieur porte un rodage bitubulé, l'un des tubes plongeant jusqu'au fond; on y place le réactif étudié et l'on soumet à l'action de l'agitateur mécanique, en envoyant dans le ballon un courant d'éthylène. Grâce au courant d'eau, on opère à température constante. On peut mesurer la vitesse de la fixation à l'aide d'un gazomètre. Nous résumerons dans un tableau ultérieur quelques-uns des chiffres obtenus.

L'agitation joue dans ces absorptions un rôle considérable, ce qui est compréhensible, les catalyseurs utilisés dans ces conditions étant insolubles dans l'acide sulfurique.

Nous avons étudié de très nombreux composés, qui nous ont toujours donné des chiffres inférieurs à ceux donnés par l'oxyde cuivreux. Celui-ci semble être le produit le plus intéressant en raison

des conditions de son fonctionnement et de son prix de revient peu élevé. Nous avons donc d'abord spécialement porté sur lui notre attention, en étudiant les produits fournis dans ces réactions.

En faisant varier les conditions d'emploi de ce catalyseur, nous avons pu isoler jusqu'ici avec de bons rendements trois produits différents : de l'alcool éthylique, du sulfate diéthylique, et un liquide présentant les caractères d'un pétrole.

Alcool et sulfate diéthylique. — Si l'oxyde cuivreux est mêlé à l'acide sulfurique à froid, et si l'absorption est faite de même à basse température, on obtient de l'acide éthylsulfurique, dont l'hydrolyse donne de l'alcool. *Le rendement est à peu près théorique.* Voici des résultats obtenus à 40°, température où nous avons eu les meilleurs rendements (acide à 95 0/0 SO^4H^2 additionné de Cu^2O : 5 0/0):

Acide en jeu.	Alcool obtenu.	Théorie d'après éthylène fixé.	Retrouvé 0/0.
100	23.90	25.30	94.40

Le sulfate cuivreux préparé par la méthode de Recoura, ou le chlorure cuivreux, peuvent remplacer l'oxyde cuivreux dans la préparation du réactif, qui dans tous les cas renferme finalement du sulfate cuivreux.

Si l'acide sulfurique employé a une teneur en acide SO^4H^2, au moins égale à 98 0/0, la réaction est d'abord identique à la précédente, mais si l'on continue à faire réagir l'éthylène, on constate qu'il se forme à partir d'une certaine concentration en acide éthylsulfurique, du sulfate diéthylique.

Plant et Sidgwick ont observé récemment la formation de sulfate diéthylique par action prolongée de l'éthylène dans l'acide sulfurique très concentré à 50° et 70°, et ils pensent que ce corps ne commence à se former que lorsque l'acide a absorbé 20 0/0 de son poids d'éthylène, ce qui correspond à 75 0/0 d'acide éthylsulfurique dans le liquide.

En réalité, dans nos expériences faites à 15° avec catalyseur, nous avons constaté qu'il y a *équilibre* entre l'acide sulfurique, le sulfate diéthylique et l'acide éthylsulfurique, selon la réaction réversible suivante :

$$SO^4H^2 + SO^4(C^2H^5)^2 \rightleftarrows 2SO^4H.C^2H^5$$

Avec de l'acide sulfurique à 100 0/0 SO^4H^2, et à 15°, la concentration du liquide en acide éthylsulfurique est de 35,6 0/0 en équilibre avec le sulfate diéthylique.

La formation du sulfate diéthylique étant exothermique, sa destruction dans le milieu d'équilibre est favorisée par l'élévation de température. La présence d'eau qui dilue l'acide agit aussi pour abaisser sa proportion et par suite le rendement.

Le rendement en sulfate diéthylique est donc bien supérieur à basse température, où *l'intervention des catalyseurs est indispensable pour l'obtenir*. Dans une expérience où intervenaient 100 gr. d'acide à 100 0/0, 5 0/0 d'oxyde cuivreux, on a fixé rapidement 17 gr. d'éthylène. Après dilution à 0°, il s'est séparé mécaniquement 17 gr. de sulfate neutre et par distillation du liquide acide on a obtenu 13 gr. d'alcool. Le rend^t brut $\frac{\textit{sulfate neutre}}{\textit{éthylène total}} = 100\ 0/0$. En tenant compte de l'alcool obtenu (13 gr.) qui peut servir à reproduire de l'éthylène (8 gr.), on arrive à un rendement $\frac{\textit{sulfate neutre}}{\textit{éthylène disparu}} = \frac{17}{9} = 189\ 0/0$, la théorie étant de 275 0/0. Le rendement final de la préparation est de 68,7 0/0. Il se forme à côté du sulfate diéthylique d'autres produits qui n'ont pas encore été étudiés, d'où la différence constatée. D'autres expériences ont donné des résultats analogues.

Pétrole. — Si l'oxyde cuivreux est chauffé au contact de l'acide sulfurique, jusqu'à émission de fumées blanches, et si l'absorption de l'éthylène est faite à froid, avec ce réactif, en présence de mercure métallique, celle-ci assez rapide s'accélère très vite (à température constante 15 à 20°), et devient bientôt considérable.

Si on laisse en repos le réactif ainsi traité, on voit se séparer une huile plus légère, d'un blanc légèrement jaunâtre.

Nous avons cherché à préciser les conditions de préparation de ce produit, qui paraissent différentes de celles qui donnent le sulfate neutre et l'alcool. Voici quelques vitesses de réaction observées dans les essais variés (température 20°. Agitation mécanique : environ 60 à 80 secousses à la minute).

Avec le réactif type (SO^4H^2 à 95 0/0 additionné de 5 0/0 d'oxyde cuivreux, chauffé, puis employé à froid en présence de mercure), la réaction, d'abord lente, s'accélère assez rapidement et s'établit à un régime correspondant à la fixation de 1.000 à 1.500 cc. de gaz à l'heure. La courbe des vitesses en fonction du temps monte d'abord puis s'établit sur un palier. D'autre part, si l'on ajoute à un réactif neuf, presque sans action sur l'éthylène, une très petite quantité (1 0/0) du précipité qui est en suspension au fond d'un

réactif venant de fonctionner normalement, la réaction part de suite à sa vitesse maxima. Il est donc utile d'« amorcer ».

Cet amorçage ne peut être réalisé qu'avec un réactif ayant fonctionné récemment : un réactif ancien, reposé par exemple depuis 24 heures, n'est plus susceptible de réaliser un amorçage efficace.

Les deux faits précédents, allure de la courbe des vitesses et influence de l'amorçage, font penser qu'il doit se former dans cette réaction catalytique un composé intermédiaire.

Le mercure métallique peut être remplacé par du sulfate mercureux (2 0/0) : vitesse moyenne 1.200 cc. L'amorçage est encore utile pour activer le début de la réaction.

D'autre part, au lieu de chauffer l'oxyde cuivreux avec l'acide sulfurique, on peut simplement mettre en suspension, à froid, dans cet acide, 5 0/0 de sulfate cuivrique anhydre. Le réactif (100 gr.) agité avec du mercure métallique a absorbé l'éthylène pendant 9 heures à la vitesse moyenne de 1300 cc. à l'heure.

En ajoutant, enfin, à de l'acide sulfurique seulement 1 0/0 de l'amorce, telle que nous l'avons définie plus haut, on obtient un réactif qui a une vitesse d'absorption déjà considérable (environ 600 cc. à l'heure).

Voici les caractéristiques du produit obtenu dans les conditions que nous venons de définir.

Densité : 0,77.

Point d'ébullition : supérieur à 110° et variable.

Composition variable avec le point d'ébullition :

	Point d'ébullition.	Poids des fractions p. 100.	C 0/0.	H 0/0.	Rapport $\frac{C}{H}$.
Produit brut	variable	»	83.14 82.80	14.50 14.68	5.73 5.64
Distillat : 1°.....	110-200°	40	84.52 84.63	15.36 15.37	5.50 5.50
— 2°.....	200-215	20	84.68 85.64	14.99 15.23	5.65 5.62
— 3°.....	215-300	40	84.38 85.16	14.61 14.55	5.77 5.85

Le produit se présente donc comme un mélange d'hydrocarbures. Ceux-ci se montrent saturés ; avec le brome, ils donnent

des dérivés de substitution, ils ne décolorent pas le permanganate de potassium alcalin.

Les caractères précédents sont ceux de certains pétroles. Nous en poursuivons l'étude.

Mécanisme des réactions. — L'oxyde ou le sulfate cuivreux peut donc orienter la réaction dans deux voies différentes; mais les réactions décrites jusqu'ici sont précédées d'un stade qui leur est commun.

1er Stade. — Dans les 2 cas, la fixation de l'éthylène est corrélative de la formation d'une combinaison complexe de l'éthylène, stable seulement en milieu sulfurique concentré. On peut supposer que c'est une combinaison de sulfate cuivreux et d'éthylène : $SO^4Cu^2—n(C^2H^4)$. C'est la formation de ce corps qui est favorisée par la présence du catalyseur, dont le mécanisme d'action est ainsi saisi très exactement.

En effet, 40 cc. de réactif ayant absorbé 1.400 cc. de gaz éthylène, en ont dégagé 220 cc. par dilution. Ce gaz est bien de l'éthylène, ainsi qu'en témoigne la combustion suivante :

Gaz brûlé.....	1cc,20
Combustion.....	2.42 (théorie 2.40)
CO^2.....	2.45 (théorie 2.40)

C'est le liquide sulfurique qui dégage en majorité le gaz et non le catalyseur insoluble. Le complexe formé est donc soluble dans l'acide sulfurique.

2e Stade. — C'est par action du milieu sur le complexe précédent que l'orientation de la réaction peut se faire dans deux voies différentes :

1° Réactif préparé à froid agissant seul.	Acide éthylsulfurique et sulfate diéthylique (équilibre).
2° Réactif préparé à chaud agissant en présence d'un second catalyseur.	Pétrole.

Le point le plus curieux c'est que pour la première réaction le catalyseur se suffit à lui-même. Pour la seconde, il semble qu'il faille pour franchir chaque stade un catalyseur différent, l'un deux pouvant être, d'après nos expériences, une très petite quantité de mercure ou de sulfate mercureux.

Étude de divers catalyseurs. — Nous donnerons maintenant les résultats obtenus avec divers catalyseurs, comparés à ceux que donne l'oxyde cuivreux, en envisageant la vitesse de réaction et la nature des produits obtenus (agitation 60-80 secousses à la min.) :

Catalyseurs.	Concentration de l'acide sulfurique en SO^4H^2.	Éthylène fixé à l'heure.	Produits obtenus.
Cu^2O (5 0/0 à froid).....	94.12	338	Alcool éthylique
	96.18	450	Alcool
	98.25	695	—
SO^4Cu + fer réduit.....	95	280	—
Cu^2O (5 0/0 à chaud) utilisé avec Hg.....	95	1000-1500	Pétrole
Cu^2O (5 0/0 à chaud) utilisé avec SO^4Hg^2.....	95	1200	—
SO^4Cu 5 0/0 + Hg.....	95	1380	—
Amorce 1 0/0.....	95	600	—
V^2O^5 (1 0/0) + Hg.....	95	350	Pétrole et alcool
Sulfate mercureux 5 0/0.....	98	214	Réaction complexe (pétrole)
Nitrate d'uranyle 6 0/0 + Hg...	95	290	Pétrole et alcool
Acide tungstique 1 0/0 + Hg...	95	200	—
Acide molybdique 1 0,0 + Hg..	95	200	—
Fer réduit.....	98	343	Alcool
SO^4Fe.....	98	207	—
SO^4Mn.....	98	171	—
As^2O^3.....	98	157	—
Nickel réduit.....	98	128	—
Acétate chromeux.....	98	128	—

Application à la fabrication industrielle d'alcool. — Les données précédentes ont été appliquées à des essais de synthèse de l'alcool éthylique à partir du gaz d'éclairage de Paris.

Le gaz, séché et privé du benzol, traverse de bas en haut une colonne de fer où circule de haut en bas, de façon continue, un courant d'acide sulfurique portant en suspension le catalyseur (acide à 95 0/0 SO^4H^2, additionné de 5 0/0 Cu^2O).

L'éthylène est dosé avant et après la colonne :

Température moyenne.	Volume de gaz passé.	Trouvé.	Attendu d'après éthylene disparu.	Retrouvé 0/0.
17-20°	1600lit.	22.20	26.2	84
25-27	1600	38	38	100
35°	1600	40	41	98

Les points les plus importants assurant dans de telles expériences le meilleur rendement sont : agitation et renouvellement des surfaces (circulation du liquide à contre-courant sur des anneaux Raschig), réglage précis de la température, déshydratation et débenzolage du gaz aussi parfaits que possible.

N° 8. — Action des alcools sur les anilides.
par **M. Alphonse MAILHE.**

(8.11.1922).

On sait que les amides aromatiques, $RCONHC^6H^4R'$, se préparent facilement en chauffant ensemble des amines phénoliques avec l'acide correspondant. Ce sont des corps bien cristallisés, distillant sans décomposition. On sait que dans les amines aryliques secondaires, telles que la méthylaniline, $C^6H^5NHCH^3$, on peut substituer des résidus aliphatiques à l'atome d'hydrogène du groupe NH, par action directe des alcools méthylique ou éthylique en présence d'un catalyseur déshydratant tel que la thorine ou l'alumine. On pouvait espérer que l'atome d'hydrogène du groupe NH des amides, se laisserait substituer également par des résidus aliphatiques dans les mêmes conditions. Une réaction de cette nature pouvait conduire ainsi à des amines secondaires, $RCON(R).C^6H^4R'$, et dans le cas particulier du méthanol réagissant sur l'acétanilide, on était amené à la préparation de l'exalgine. Nous avons essayé de vérifier expérimentalement si cette manière de voir correspondait à la réalité.

L'acétanilide a été solubilisée à chaud dans une grande quantité d'*alcool méthylique*, de manière à éviter sa recristallisation par refroidissement. Les vapeurs de ces deux corps ont été dirigées sur de l'alumine chauffée à 370-380°. On constate un dégagement permanent d'oxyde de méthyle, et l'on condense un liquide qui se sépare immédiatement en deux couches, l'une aqueuse ayant dissous de l'alcool méthylique non transformé et un peu

d'oxyde de méthyle, la seconde est une huile jaune. Séparée de la partie aqueuse, cette huile est soumise à la rectification. Il passe d'abord des traces de méthanol et d'eau, puis un liquide qui commence à bouillir à 187° et distille à peu près entièrement avant 200°, laissant au fond du ballon un petit résidu qui cristallise immédiatement par refroidissement, en aiguilles fondant à 112°. C'est de l'acétanilide qui a échappé à la transformation.

Quant au liquide distillant de 187 à 200°, il est formé par un mélange d'aniline, de méthylaniline et de diméthylaniline. Il ne s'est pas formé de méthylacétanilide. Dans cette catalyse, l'eau provenant de la déshydratation de l'alcool méthylique, a réagi sur l'acétanilide, pour la saponifier, ce qui a donné de l'acide acétique et de l'aniline. Celle-ci a subi partiellement la méthylation normale au contact de l'alumine et s'est transformée en un mélange de monométhylaniline et de méthylaniline. Cette dernière a été caractérisée par la formation de son dérivé nitrosé.

Il suit de là que la production d'eau pendant la réaction, en décomposant l'acétanilide, empêche la formation d'exalgine par catalyse.

L'*alcool éthylique* se comporte comme le méthanol vis-à-vis de l'acétanilide. Lorsqu'on dirige le mélange des vapeurs d'alcool et d'acétanilide sur de l'alumine chauffée à 370-380°, il y a scission de la molécule de l'amide, en acide acétique et aniline. Cette dernière s'éthyle partiellement au contact de l'excès d'alcool et fournit un mélange de monoéthylaniline et de diéthylaniline. Il se forme en outre des traces d'aldéhyde et de l'éther ordinaire. Les équations suivantes rendent compte de cette réaction :

$$2C^2H^5OH = H^2O + (C^2H^5)^2O$$

$$C^6H^5NHCOCH^3 + H^2O = C^6H^5NH^2 + CH^3CO^2H$$

$$C^6H^5NH^2 + C^2H^5OH = H^2O + C^6H^5NHC^2H^5$$

$$C^6H^5NH^2 + 2C^2H^5OH = H^2O + C^6H^5N(C^2H^5)^2$$

$$CH^3CH^2OH = H^2 + CH^3COH$$

L'*alcool propylique* réagit sur l'acétanilide sans donner les anilines propylées correspondantes. Les vapeurs de l'alcool sont dédoublées au contact d'alumine en eau et propylène; il se forme également un peu d'oxyde de propyle. L'eau produite réagit sur l'acétanilide pour la saponifier. On ne recueille, en définitive, que l'aniline accompagnée d'un peu d'acétanilide non transformée.

Une réaction secondaire, produisant des traces d'aldéhyde propylique, a lieu également.

La *propionanilide*, $C^6H^5NHCOCH^2CH^3$ et l'*isovaléranilide*, $C^6H^5NHCOCH^2CH(CH^3)^2$, se comportent en tous points comme l'acétanilide, vis-à-vis des alcools, au contact d'alumine à 370-380°. Sous l'action de l'eau provenant du dédoublement catalytique des alcools, elles subissent une véritable saponification avec régénération de l'anilide et de l'acide correspondant. Au contact des alcools méthylique et éthylique, l'aniline subit une méthylation ou une éthylation plus ou moins avancée et l'on recueille toujours un liquide constitué par de l'aniline mélangée soit à des méthylanilines, soit à des éthylanilines, faciles à caractériser.

L'*acétotoluide ortho*, $C^6H^4<^{CH^3}_{NH.COCH^3}$, produit une réaction de même nature en présence de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique. Au contact d'alumine à 360-380°, il y a hydratation de l'amide avec mise en liberté d'orthotoluidine que les alcools transforment en partie en dérivés méthyés ou éthylés.

L'*orthobenzotoluide*, $C^6H^4<^{CH^3}_{NHCOC^6H^5}$, n'échappe pas à la réaction. Ses vapeurs, catalysées en même temps que de l'alcool ordinaire sur de l'alumine, fournissent de l'orthotoluidine accompagnée de ses produits éthylés.

Ces quelques exemples montrent qu'il est impossible de méthyler ou d'éthyler les amides phénoliques dans le groupe NH, par voie catalytique. L'eau qui provient du dédoublement de l'alcool mis en œuvre, réagit sur les amides pour les saponifier. De ce fait, l'amine phénolique est libérée et, au contact de l'alcool en excès, elle fournit une certaine dose de dérivés méthylés ou éthylés.

N° 9. — Préparation d'amines cycliques; par M. A. MAILHE.

(8.11.1922).

L'hydrogénation directe des hydrazones et des cétazines sur le nickel divisé permet d'atteindre facilement les amines primaires correspondant à des alcools secondaires (1) :

$$R^2C{=}N.NH^2 + 2H^2 = R^2CHNH^2 + NH^3$$

$$R^2C{=}N.N{=}CR^2 + 3H^2 = 2R^2CHNH^2$$

Dans cette réaction, il se forme en même temps une petite quantité

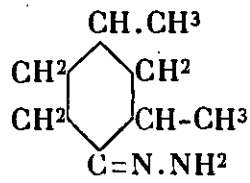
(1) A. Mailhe, *C. R.*, t. 170, p. 1265; t. 172, p. 692; t. 174, p. 465.

d'amine secondaire qui devient plus importante si l'on élève la température d'hydrogénation au-dessus de 200°.

J'ai appliqué cette méthode à la préparation de quelques amines cycliques :

1° *Diméthylcyclohexylamine.* La diméthyl-1.3-cyclohexanone-4, s'obtient facilement par hydrogénation directe du xylénol-1.3.4, $C^6H^3(OH)(CH^3)^2$, et décomposition ultérieure du diméthyl-1.3-cyclohexanol-4 formé (1). Elle bout à 176°,5.

Lorsqu'on la mélange avec de l'hydrate d'hydrazine, les deux liquides ne forment pas un mélange homogène. On l'obtient par addition d'une petite quantité d'alcool. Il est soumis à l'ébullition pendant 6 heures. Au bout de ce temps, on enlève par distillation la majeure partie de l'alcool, puis on ajoute de l'eau et de la soude. Il se sépare une huile incolore qui, par rectification, fournit la *diméthylcyclohexylhydrazone*, bouillant à 225°.



Si on entraine ses vapeurs sur du nickel réduit, chauffé à 180°, à l'aide d'un fort courant d'hydrogène, il se dégage du gaz ammoniac et l'on recueille un liquide incolore qui donne par fractionnement :

De 169° à 171°	.....	12 p.
171 à 175	.....	3
175 à 190	.....	3
190 à 240	.....	1
240 à 280	.....	1
280 à 285	.....	1

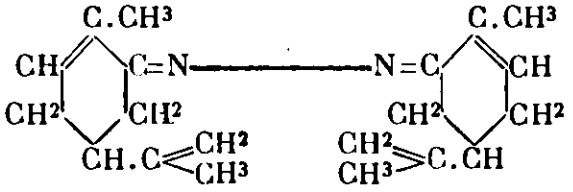
La première portion est la plus importante. Elle est constituée par l'amine primaire, la *diméthyl-1.2-cyclohexylamine-4*, $C^6H^9<\begin{smallmatrix}(CH^3)^2 & 1.3\\ NH^2. & 4.\end{smallmatrix}$. C'est un liquide incolore, bouillant à 169-171°, ayant pour densité, $D_{14} = 0,8810$. Elle se carbonate à l'air et fournit par l'acide chlorhydrique en milieu éthéré, un chlorhydrate cristallisé en aiguilles qui fond à 278° en noircissant. Elle donne nettement la réaction de la carbylamine, réduit à froid la solution de nitrate d'argent et précipite immédiatement de l'hydrate de cuivre dans le sulfate. Mélangée en solution dans la ligroïne, avec

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1906, t. 162, p. 553.

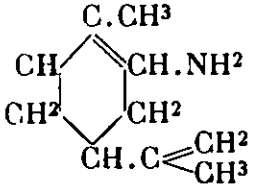
de l'isocyanate de phényle, elle donne une phénylurée substituée qui fond à 174°.

Les seconde et troisième portions du fractionnement indiqué ci-dessus, sont à peu près exclusivement formées de diméthylcyclohexylamine, tandis que la dernière portion qui est obtenue en faible quantité est constituée par la *bis-(diméthylcyclohexylamine.* $\left[C^6H^9<^{(CH^3)^2}\right]^2NH$ qui est une base forte, bleuissant le tournesol, donnant un chlorhydrate;

2° *Carvylamine.* L'action de l'hydrate d'hydrazine sur la carvone, conduit à la *carvone-cétazine* :

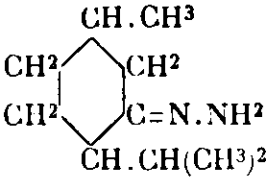


C'est une huile visqueuse qu'il est difficile de distiller à la pression ordinaire. Lorsqu'on entraine ses vapeurs sur le nickel réduit chauffé à 190-200°, elle se transforme intégralement en une amine primaire, la *carvylamine*, accompagnée d'une très faible proportion d'amine secondaire la *dicarvylamine*. La carvylamine,



est un liquide incolore qui bout à 205-210°, se carbonatant facilement à l'air, très alcalin au tournesol, de densité, $D_{15} = 0,8813$. Mélangée à de l'éther et additionnée d'acide chlorhydrique, elle fournit après évaporation du solvant, un chlorhydrate cristallisé en belles lamelles brillantes fondant à 198° : Cl 0/0, trouvé 18,3; calculé 18,9;

3° *Menthylamine.* Lorsqu'on soumet un mélange d'hydrate d'hydrazine et de menthone, rendu homogène par addition d'alcool, à une ébullition de plusieurs heures, on atteint surtout la *menthone-hydrazine*, qui est accompagnée d'un peu de menthone-cétazine.



La première est un liquide incolore, bouillant à 243° sans décomposition. Elle est facilement hydrogénée sur le nickel à 200°, lorsqu'on entraîne ses vapeurs par un très fort courant d'hydrogène.

On recueille un liquide incolore qui est formé surtout par l'amine primaire, la *menthylamine* :

$$C^6H^9\begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4) \\ NH^2 & (3) \end{cases}$$

accompagnée d'une faible quantité de *dimenthylamine*. La proportion d'amine primaire est 15 fois plus grande que celle d'amine secondaire. La menthylamine est une base forte, bouillant à 212°; elle se carbonate très rapidement à l'air. Par addition d'acide chlorhydrique en milieu éthéré, elle donne le chlorhydrate qui fond à 274°.

Elle réduit le nitrate d'argent à chaud et donne à froid un précipité d'hydrate avec le sulfate de cuivre.

La *dimenthylamine*, passe à la distillation vers 305-310°. Elle est très basique et fournit un chlorhydrate cristallisé qui fond à 207°.

Elle ne précipite pas le sulfate de cuivre, et le nitrate d'argent est réduit lentement à froid.

Ces résultats complétant ceux que nous avons décrits antérieurement, montrent que l'hydrogénation directe des hydrazones et des cétazines des cétones aliphatiques et cycloforméniques est tout à fait générale et conduit avec de bons rendements aux amines primaires des alcools secondaires, accompagnées toujours d'une faible proportion d'amines secondaires correspondantes.

N° 10. — Action du sodammonium sur l'hexaméthylènetétramine, le tétraméthyldiaminométhane et l'éthylidèneéthylimine; par M. PICON.

(10.11.1922.)

Le sodammonium ne réagit pas sur l'hexaméthylènetétramine même à l'autoclave à la température ordinaire.

C'est le seul réactif hydrogénant sans action sur ce corps. Tous les autres fournissent des produits d'hydrogénation sur le carbone ou sur l'azote et l'on obtient, dans différents cas, du méthane, des méthylamines et de l'ammoniac; mais ainsi que l'a remarqué M. Ferrand (1) ces diverses études sur l'hydrogénation ont été

(1) FERRAND, *Thèse doctorat en Pharmacie*, Paris 1920.

faites en milieu aqueux acide ou alcalin et elles présentent une cause commune d'erreur: l'hydrolyse ou la décomposition de l'hexaméthylènetétramine en ses deux constituants formol et ammoniac.

L'action absolument négative du sodammonium exécutée dans le dissolvant ammoniac liquide dans lequel l'hexaméthylènetétramine est parfaitement stable, présente un intérêt au point de vue de la constitution de ce composé organique, car elle nous permettra peut-être de vérifier si cette action est en accord avec la constitution d'un corps saturé comme celle généralement admise et proposée par Duden et Scharff (1895), ou bien avec la formule non saturée indiquée un peu plus tard par M. Delépine pour rendre compte en particulier de la formation d'un dérivé trinitrosé.

Dans ce but, nous avons essayé l'action du sodammonium sur des composés azotés de la série acyclique, l'un saturé, l'autre possédant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'azote.

Comme dérivé possédant une double liaison, nous n'avons pu employer les cétimines, car celles qui ont été préparées jusqu'ici contiennent toutes un radical cyclique. Or, nous avons déjà montré, en collaboration avec M. Lebeau (1), que l'hydrogénation par le sodammonium d'une liaison éthylénique ne s'effectue pas dans la série acyclique, mais qu'elle devient au contraire possible si la liaison est contiguë à un noyau; il fallait donc éliminer pour cette étude tout composé possédant une partie cyclique et il nous restait à employer les imines grasses.

Un certain nombre de celles-ci n'existent pas libres et se polymérisent très rapidement. Toutefois Henry (2) a signalé que la polymérisation diminue si le poids moléculaire augmente.

En particulier, si l'on utilise de l'aldéhyde éthylique et de l'éthylamine, on obtient un composé $CH^3-CH=N-C^2H^5$ bouillant à 48°, température voisine du point d'ébullition de l'amine saturée correspondante, la diéthylamine qui bout à 55°. La condensation de cette imine est donc extrêmement faible. Le produit que nous avons employé bouillait à 46°,5-48°,5 sous la pression normale.

Ce corps est attaqué par le sodammonium, la réaction ne s'effectue pas à —40° mais vers —20°, seulement lorsque la solution de sodammonium dans l'ammoniac liquide est concentrée et de couleur mordorée. L'action n'est donc complète que lorsqu'on laisse l'appareil reprendre la température ordinaire sous pression dans

(1) P. Lebeau et M. Picon, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 223.
(2) Henry, *R. tr. ch. P.-B.*, 1904, t. **23**, p. 401.

un autoclave. Il se forme de l'amidure de sodium et l'on observe une condensation de la molécule représentant un mode de réaction qui n'a pas encore été signalé pour les imines.

Après départ de l'ammoniac, le produit obtenu est isolé facilement de l'amidure de sodium en traitant le résidu par de l'éther. La solution évaporée à froid dans le vide laisse un résidu liquide qu'on recueille après deux rectifications à 166-167° sous la pression de 760 mm. Le rendement est de 60 0/0, il reste en outre 30 0/0 de produit passant entre 167° et 210°.

L'analyse du corps distillant à 166-167° fournit les chiffres suivants :

	Théorie pour $C^8H^{20}N^2$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C 0/0	66.66	»	»	66.75	66.05
H 0/0	13.88	»	»	13.59	13.88
N 0/0 (méthode Kjeldahl)	19.44	19.43	19.20	»	»
	99.98				

La densité de vapeur du corps $C^8H^{20}N^2$ est théoriquement de 5. Nous avons trouvé 4,65 par la méthode de Meyer et 5,5 par celle de Dumas. Une molécule de cette base fixe une molécule d'acide sulfurique pour donner une solution neutre à l'hélianthine ou au papier rouge Congo.

On peut facilement préparer des sels : le chlorhydrate cristallisé qui est très déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool; le sulfate très bien cristallisé, se sublimant sans fondre vers 280°, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, contenant 39,9 0/0 de SO^4H^2 au lieu de 40,49 pour la formule $C^8H^{20}N^2.SO^4H^2$; le chloroplatinate dont l'hydrate est très bien cristallisé et contient 6 molécules d'eau (le sel anhydre fournit 35,3 0/0 de platine au lieu de 35,2 0/0 avec $C^8H^{20}N^2.2HCl.PtCl^4$); le picrate également très bien cristallisé; le chloroaurate, le chloromercurate qui précipitent également mais amorphes dans les solutions à 1 0/0.

Les réactifs usuels des alcaloïdes donnent des précipités amorphes avec la solution aqueuse de cette base.

Ce composé azoté est une diamine secondaire, il fournit en effet avec l'acide azoteux un dérivé dinitrosé $C^8H^{18}N^4O^2$ très bien cristallisé en prismes, soluble dans l'alcool et dans l'éther, très faiblement coloré en jaune pâle et fondant à 74°,5.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Théorie pour $C^8H^{18}N^4O^2$.	Trouvé. I.	II.
N 0/0	27.72	27.70	28.00

En présence de l'iodure d'éthylmagnésium en solution éthérée, une molécule de cette amine donne naissance à 2 molécules d'éthane comme le fait une diamine secondaire ou primaire. Nous pouvons déduire de tous ces faits que le corps formé dans l'action du sodammonium sur l'éthylidèneéthylimine est un produit d'hydrogénation et de condensation de 2 molécules de cette imine sans départ d'ammoniac comme on l'observe dans la formation des cétisocétimines (1). On obtient le diéthyldiaminobutane CH^3-$CH(NH-C^2H^5)$-$CH(NH-C^2H^5)$-CH^3. L'hydrogène produit par le sodammonium s'est fixé sur l'azote de l'imine pour donner une fonction amine secondaire, puis il y a eu condensation entre 2 molécules par la liaison restée libre dans le carbone voisin. La réaction peut être formulée de la façon suivante : $2C^4H^9N + N^2H^6Na^2 = 2NH^2Na + C^8H^{20}N^2$.

Rappelons que le sodammonium réagissant sur la pyridine fournit une réaction du même ordre (2), on obtient un dérivé sodé, puis après décomposition par des traces d'eau, de la tétrahydrodipyrine. Nous n'avons pu dans cette étude isoler de composé sodé intermédiaire; toutefois il est probable qu'il s'en produit un, l'hydrogénation par le sodammonium des composés organiques, même des carbures, donnant le plus souvent naissance à des composés sodés instables et intermédiaires (3).

Pour déterminer l'action du sodammonium sur un dérivé azoté saturé nous avons employé le tétraméthyldiaminométhane, préparé par Henry et bouillant vers 85° (4). M. Delépine (5) a signalé que si l'on obtient ce corps en utilisant de la diméthylamine et du formol commercial, on recueille un produit bouillant vers 67-68°, devant contenir de l'alcool méthylique et de l'eau. C'est, en effet, ce que nous avons observé à nouveau, mais nous avons pu préparer facilement le corps pur en éliminant les impuretés oxygénées par l'action du sodammonium à — 40°.

Le corps pur ainsi isolé bout à 82°,5 sous la pression normale. Il a toujours une odeur très forte de formol, ce qui peut s'expliquer facilement si le corps régénère ses constituants au contact de l'air humide. Il reste inattaqué par le sodammonium même dans un autoclave à la température ordinaire après un contact de 24 heures.

En résumé, le sodammonium est le seul réactif hydrogénant

(1) Moureu, *Ann. Chim.* (9), 1920, t. **14**, p. 348.
(2) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 1178.
(3) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 223.
(4) Henry, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (3), t. **26**, p. 200.
(5) Delépine, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 1064.

sans action sur l'hexaméthylènetétramine. Il est également sans action sur les composés azotés saturés de la série grasse. (Par suite, il peut être utilisé pour la purification de ces corps en éliminant les impuretés oxygénées qu'ils contiennent.) Il réagit sur les composés azotés non saturés en fournissant avec un rendement de 60 0/0 un produit de condensation dans lequel 2 molécules du corps primitif sont soudées par les atomes de carbone non saturés. C'est là une nouvelle réaction des imines, elle permet de préparer facilement les diamines secondaires 1.2, classe de composés dont on ne connaît que deux représentants.

L'action négative sur l'hexaméthylènetétramine permet de déduire que ce corps ne possède aucune double liaison entre un atome d'azote et un atome de carbone; c'est un fait à l'appui de la formule de constitution généralement admise de Duden et Scharff.

N° 11. — Action du sodammonium sur l'aniline et des homologues; par M. M. PICON.

(9.12.1922.)

Les auteurs ayant étudié l'action du sodium et du potassium sur l'aniline, n'ont pu isoler de composés alcalins nettement définis, mais ils ont admis qu'il se forme, en dehors de corps résineux, les dérivés mono- et disubstitués (1, 2). Le dérivé monosodé a cependant été isolé par Titherley (3) en faisant agir sur l'aniline chauffée vers 160° de l'amidure de sodium.

Nous avons vérifié tout d'abord que le sodium, ainsi que l'avait indiqué Armstrong, n'attaquait pas l'aniline à froid. L'ammoniac liquide est aussi sans action. Le sodammonium, également, ne réagit pas sensiblement à — 40°; mais si l'on introduit le mélange de sodammonium et d'aniline avec un excès d'ammoniac liquide dans un autoclave, l'on peut atteindre ainsi la température ordinaire et la réaction a lieu. Elle est cependant très lente. Ce n'est qu'après une durée voisine de sept jours, que le sodium s'est complètement substitué à l'un des atomes d'hydrogène liés à l'azote et d'après la réaction suivante : $2C^6H^5NH^2 + N^2H^6Na^2 = 2C^6H^5NHNa + H^2 + 2NH^3$.

On observe, en effet, qu'il se produit une quantité d'hydrogène correspondant sensiblement à la quantité de sodium introduite.

(1) Merz et Weith, *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 646.
(2) Armstrong, *Chem. News*, 1873, t. 27, p. 81.
(3) Titherley, *Journ. Chem. Soc.*, t. 71, p. 464.

Notre dispositif expérimental utilisant un autoclave ne nous a pas permis de mesurer avec précision la quantité d'hydrogène dégagée.

Après départ de l'ammoniac liquéfié, il reste dans l'autoclave un liquide incolore avec des cristaux blancs. Le liquide prend instantanément à l'air une teinte rouge foncée, puis noire. Il est extrêmement soluble dans l'éther. Les cristaux sont, au contraire, insolubles dans l'éther, et l'analyse permet de les identifier avec l'amidure de sodium. Ce composé provient de l'excès de sodammonium qui se transforme entièrement pendant la durée de l'expérience en amidure de sodium et hydrogène.

La solution éthérée fournit après départ de l'éther et de l'ammoniac en excès, un solide à peine coloré en jaune, transparent comme du verre, avec un rendement intégral. Ce corps se décompose sous l'action de l'eau sans se carboniser, mais en dégageant de la chaleur et en régénérant de la soude et de l'aniline incolore.

Si l'on fait avec 115 grammes du dérivé sodé un litre de solution aqueuse, on obtient une solution colorée alcaline binormale qui se titre exactement par les liqueurs acides titrées et en employant comme indicateur le papier rouge Congo. La molécule gramme correspond donc au composé $C^6H^5.NHNa$. Les produits préparés dans divers essais contenaient de 20,03 à 20,7 0/0 de sodium au lieu du chiffre théorique 20.

Sous l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle, ce dérivé réagit très violemment, même en présence d'éther et à une température assez basse, telle que —40°. Il fournit dans ce cas de la monoéthylaniline distillant entre 200° et 204° sous la pression de 770 m/m. La réaction peut se formuler de la façon suivante : $C^6H^5NNa + C^2H^5Br = NaBr + C^6H^5NHC^2H^5$.

Nous avons recherché si une action plus prolongée du sodammonium permettrait d'obtenir le dérivé disodé. Après un contact de 3 semaines à l'autoclave entre deux atomes de sodium, une molécule d'aniline et de l'ammoniac liquide, on a obtenu finalement le même dérivé monosodé ; toutefois, le sodium avait totalement disparu et fourni de très beaux cristaux incolores d'amidure de sodium qu'il a été facile d'isoler par lavage à l'éther.

L'éthylaniline réagit également sur le sodammonium, lentement à l'autoclave à la température ordinaire. Après 8 à 15 jours, la réaction est complète. On obtient le dérivé monosodé C^6H^5NNa-C^2H^5 sous forme d'un composé ammoniacal soluble dans l'éther. Il se forme simultanément de l'hydrogène et de l'amidure de sodium correspondant à l'excès de sodium mis en expérience.

Le dérivé sodé ammoniacal en solution dans l'éther, soumis à

l'action du vide, perd entièrement son ammoniac et son éther. On obtient ainsi avec un rendement intégral un composé solide blanc très légèrement coloré en jaune qui, après destruction par l'eau, donne une solution très peu colorée se titrant facilement par les acides forts en présence d'hélianthine. Il contient 15,82 0/0 de sodium, le chiffre théorique étant de 16,08.

Sous l'action de l'eau, il est très vivement décomposé et régénère de l'éthylaniline et de la soude. En solution dans l'éther, il réagit très violemment sur le bromure d'éthyle. Pour obtenir une réaction assez tranquille, il est nécessaire de refroidir très énergiquement entre — 40° et — 80°. Dans cette réaction, il se forme du bromure de sodium et de la diéthylaniline bouillant à 212 213° sous la pression de 760 mm.

L'orthotoluidine réagit d'une façon identique. Après 15 jours d'action à l'autoclave, on décèle la formation en quantités théoriques d'hydrogène et d'un composé sodé ammoniacal soluble dans l'ammoniac liquide et dans l'éther. C'est un dérivé monosodé C^5H^6-(CH^3).NHNa, solide blanc jaunâtre, se titrant facilement par alcalimétrie, contenant 17,5 0/0 de sodium (théorie = 17,83), réagissant en solution éthérée, tranquillement à la température ordinaire, sur le bromure d'éthyle pour fournir l'orthoéthyltoluidine bouillant à 209-211°.

La diphénylamine par réaction lente à la température ordinaire fournit de même au contact d'un excès de sodammonium le dérivé monosodé $(C^6H^5)^2NNa$, de l'amidure de sodium et de l'hydrogène. Ce dérivé sodé est solide, blanc, peu soluble dans l'éther. Il contient 11,8 0/0 de sodium (théorie = 12,04) et fournit en réagissant sur le bromure d'éthyle à la température ordinaire de l'éthyldiphénylamine bouillant à 295-297°.

La benzylamine, par contre, n'est nullement attaquée, même après un séjour de 15 jours à l'autoclave, au contact du sodammonium.

En résumé l'action du sodammonium sur les amines cycliques ayant leur atome d'azote relié directement au noyau benzénique permet de préparer facilement les dérivés sodés de ces amines à l'état pur et avec un rendement intégral. L'action est lente et ne s'obtient qu'à la température ordinaire à l'autoclave. Nous n'avons pu obtenir que des dérivés monosodés, mais ceux-ci se forment aussi bien avec les amines secondaires qu'avec les primaires. Nous avons préparé l'aniline, l'éthylaniline, l'orthotoluidine et la diphénylamine monosodés.

La benzylamine ne réagit pas sur le sodammonium.

N° 12. — Sur une nouvelle classe de dérivés du β-naphtol ; les arylamino-1-oxy-2-naphtalénes ; par MM. A. WAHL et Robert LANTZ.

(28.11.1922.)

PARTIE THÉORIQUE

On sait, par de nombreux exemples, que la mobilité des éléments halogènes fixés dans une molécule aromatique est influencée par le voisinage plus ou moins immédiat d'autres groupements substitués dans cette molécule. C'est ainsi que l'aptitude réactionnelle du chlorobenzène augmente si l'on introduit un groupe nitré en position ortho ou para et davantage encore si la substitution a lieu dans les deux positions simultanément (1). Les mêmes phénomènes s'observent dans le cas des acides chloro ou bromonitrobenzène-sulfoniques ainsi que dans celui de l'aldéhyde orthochlorobenzoïque et de ses dérivés, des α-chloro ou α-bromoanthraquinones, etc. Chez ces derniers composés, la mobilité de l'élément halogène est due à l'influence des groupes aldéhydique et cétonique immédiatement voisins. L'action exercée par la présence d'une fonction phénolique dépend de la nature du carbure fondamental ; elle est beaucoup moins prononcée dans le cas des dérivés benzéniques que dans celui des composés se rattachant au naphtalène.

Ainsi, dans les chloro et bromophénols, l'élément halogène est très solidement fixé au noyau et, pour l'amener à réagir, il est nécessaire d'utiliser des bases fortes et des températures élevées. Mais on sait que dans ces conditions, ces réactions s'accompagnent de transpositions moléculaires qui font que l'on obtient, au départ des orthochloro et orthobromophénols, la résorcine comme produit dominant, tandis que la pyrocatéchine constitue le produit accessoire (2). On est arrivé à rendre ces réactions plus régulières en opérant à l'abri de l'air, en autoclave, sous pression. C'est ainsi qu'on peut obtenir la pyrocatéchine en chauffant l'orthochloro ou l'orthobromophénol avec de la potasse en excès vers 250° (3) ou les bases alcalino-terreuses vers 170-195° (4) ou encore les alcalis

(1) Voir une étude récente de FRANZEN et BOCKHACKER, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1174.

(2) FAUST, *D. ch. G.*, 1873, t. 6, p. 1022 ; PETERSEN, *loc. cit.*, p. 1399 ; FITTIG et MAGER, *ibid.*, 1875, t. 8, p. 362.

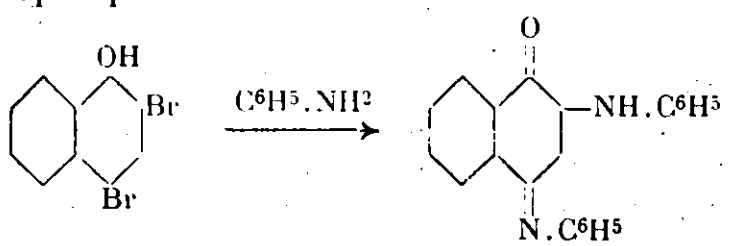
(3) MERCK, D. R. P. 84828.

(4) *Farbenfabriken*, BAYER, D. R. P. 249938. B. F. 437281.

caustiques et les sels de cuivre vers 190-200° (1). Dans ces mêmes conditions on a pu transformer le *p*-chlorophénol en hydroquinone. Nœlting et Wrzesinski (2) avaient déjà réalisé, il y a fort longtemps, une transformation analogue au moyen du *p*-iodophénol. D'autre part, lorsqu'on veut faire réagir l'ammoniaque, il est nécessaire d'opérer en présence de sulfate ou de chlorure de cuivre et sous pression (3).

Ces exemples suffiraient pour montrer la grande stabilité que présentent des dérivés halogénés des phénols; mais celle-ci est mise en évidence d'une manière plus nette encore, par le fait qu'en chauffant le dichlorobenzène-1.4 avec de la soude méthyl-alcoolique pendant 40 heures à 190-195°, il ne se forme que du *p*-chlorophénol avec un rendement de 90 0/0 de la théorie (4). L'orthodichlorobenzène se comporte d'ailleurs d'une manière identique avec ou sans la présence de cuivre métallique (5).

Dans les dérivés halogénés des naphtols, au contraire, il semble que la mobilité de l'halogène soit plus prononcée, ainsi que cela ressort des rares exemples fournis par la littérature. Ceux-ci se rapportent du reste presque tous aux dérivés de l'α-naphtol. Ainsi, Meldola (6) signale que le dibromo-2.4-α-naphtol réagit avec l'aniline à chaud, pour donner naissance à la phénylamino-2-phényl-imino-4-α-naphtoquinone, plus fréquemment désignée sous le nom d'anilidonaphtoquinone-anilide :



La réaction de substitution normale s'accompagne, comme on le voit, de phénomènes d'oxydation que l'auteur a été incapable d'éviter. Un second exemple est fourni par Reverdin et Kauffmann (7) qui ont constaté qu'en chauffant le chloro-4-α-naphtol ou son carbonate avec de l'aniline, il se forme des composés

(1) Bœhringer, D. R. P. 269.544.

(2) Nœlting et Wrzesinski, *D. ch. G.*, 1875, t. **8**, p. 820.

(3) *Aktiengesellschaft*, D. R. P. 205414. B. F. 397525.

(4) *Chem. Werke Ichendorf*, D. R. P. 281175.

(5) Bœhringer et Söhne, D. R. P. 284533, 286266, 288116.

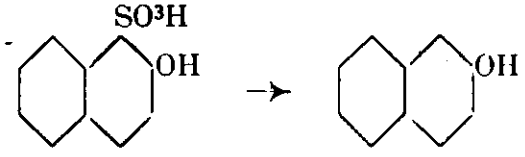
(6) Meldola, *Chem. Soc.*, 1884, t. **45**, p. 158. Voir aussi *Chem. News.*, t. **47**, p. 27.

(7) Reverdin et Kauffmann, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 3049.

colorés en rouge dont ils n'ont ni déterminé la nature, ni poursuivi l'étude.

Bien que ces réactions mettent très nettement en évidence la mobilité du chlore et du brome dans ces dérivés de l'α-naphtol, ces observations sont restées isolées. Il faut probablement en chercher la cause dans le fait que la complexité et le peu d'intérêt de ces réactions ont empêché qu'on les essayât avec les dérivés correspondants du β-naphtol. Nous ne nous y serions peut-être pas arrêtés davantage si nous n'y avions pas été engagés à la fois par des considérations d'analogie, et surtout par des observations qu'il nous fut donné de faire au cours d'un travail entièrement différent de celui-ci et qu'il ne nous paraît pas déplacé de signaler ici.

On sait que d'une manière générale, les dérivés α et β substitués de la naphtaline présentent une différence très nette dans leur stabilité; les composés les plus stables étant les dérivés β. Il suffit de rappeler que les acides naphtalène-α-sulfoniques peuvent se transformer en leurs isomères β, qu'ils s'hydrolysent plus facilement que ces derniers, qu'ils sont moins résistants vis-à-vis de la soude caustique dans la fusion alcaline, enfin qu'ils sont plus facilement éliminés par l'amalgame de sodium (1). Mais cette mobilité du groupe α sulfoné se trouve considérablement accrue par la présence d'une fonction phénolique immédiatement voisine. Ainsi l'acide dit « de Tobias » ou acide β-naphtol-α-sulfonique est tellement instable qu'il s'hydrolyse déjà quand on fait bouillir ses solutions aqueuses en présence d'acide minéral (2) :



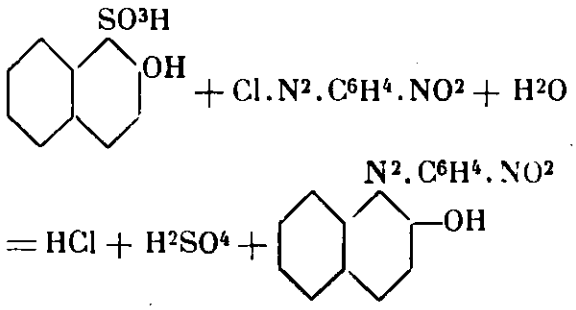
Mais le groupement sulfonique peut être éliminé par des réactions bien moins énergiques, comme c'est le cas, par exemple, dans la réaction des composés diazoïques qui s'effectue en solution aqueuse, étendue et froide. On a d'ailleurs cherché à utiliser cette propriété dans l'industrie de l'impression, en substituant le sel sodique de l'acide de Tobias au β-naphtolate de sodium dans l'obtention du rouge de paranitraniline (3). Le chlorure de nitro-

(1) Friedlaender et Lucht, *D. ch. G.*, 1898, t. **26**, p. 3028.

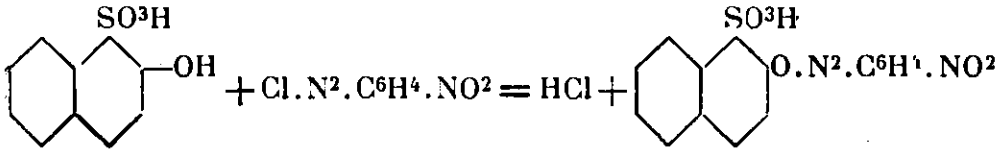
(2) Tobias, D. R. P. 74688; Nietzki, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 305.

(3) *The calico Printer's Association* et E. A. Fourneaux, D. R. P. 201702. B. F. 386681. *Farbwerke de Hœchst*, D. R. P. 280370.

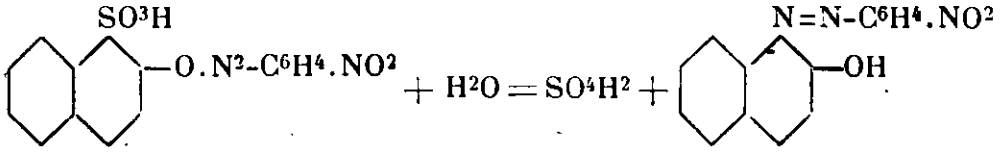
diazobenzène déplace le reste sulfonique et la copulation fournit le colorant dérivé du β-napthol :



Or, l'étude à laquelle nous avons soumis cette réaction nous a permis d'isoler un terme intermédiaire qui n'avait encore jamais été signalé au moment où nous nous occupions de ce travail. Les caractères de ce nouveau composé, notamment sa transformation spontanée en rouge de paranitraniline, nous avait fait envisager ce terme intermédiaire comme un *diazo-oxyde :*



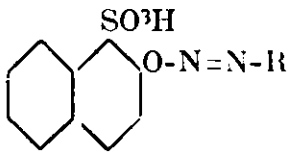
lequel, sous l'influence des acides étendus, de la chaleur, etc., s'isomérise en expulsant le groupe sulfonique pour donner le rouge de paranitraniline avec toutes ses propriétés :



La formation des diazooxydes comme termes intermédiaires de la copulation des phénols avec les diazoïques avait déjà été admise autrefois par Kekulé pour expliquer le mécanisme de ces réactions (1). Toutefois, c'est seulement dans ces dernières années que de nombreux savants se sont préoccupés d'étayer cette théorie purement spéculative, par des faits expérimentaux. On est

(1) Kekulé, *D. ch. G.*, 1870, t. **3**, p. 233; Dimroth, *ibid.*, 1907, t. **40**, p. 2404, 4460; Dimroth et Hartmann, *ibid.*, 1908, t. **41**, p. 4012; K. Meyer, *Ann. Chem.*, 1913, t. **398**, p. 55 et *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1741; Auwers, *ibid.*, 1914, t. **47**, p. 1281, et 1915, t. **48**, p. 1716; Karrer, *ibid.*, 1915, t. **48**, p. 1403.

ainsi arrivé à isoler, dans des cas spéciaux et très peu nombreux, certains diazooxydes, mais nous n'avions pu trouver mentionnée nulle part l'existence d'un diazooxyde dérivé de l'acide de Tobias. Étant donné l'intérêt que présentait un tel composé, nous nous proposions d'en faire une étude plus complète et nous nous étions assurés qu'on peut préparer un grand nombre de ses analogues en copulant dans certaines conditions l'acide de Tobias avec une très grande variété de composés diazoïques. On peut isoler ainsi des combinaisons instables qui s'isomérisent sous les influences les plus diverses en colorants du β-naphtol et qu'on peut représenter par la formule générale :



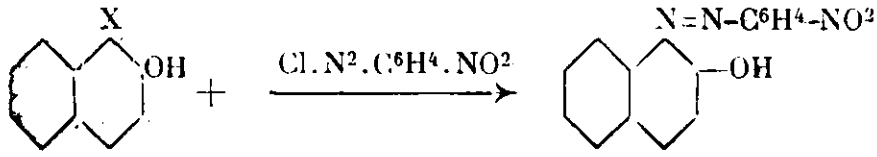
Nous en étions là lorsque nous trouvâmes dans la 2e édition de l'ouvrage de M. Bucherer (1) : *Lerbuch der Farbenchemie*, de 1921, la mention de la formation d'un terme intermédiaire lors de la réaction du diazo-paranitrobenzène sur l'acide de Tobias et auquel l'auteur assigne précisément la constitution d'un diazo-oxyde. Toutefois, l'auteur se borne simplement à énoncer le fait sans l'accompagner d'aucune donnée expérimentale ni d'aucun renvoi bibliographique.

Pensant qu'il s'agissait d'expériences encore inédites que cet auteur allait vraisemblablement rendre publiques, nous avons interrompu ce travail. Or, jusqu'ici, malgré toutes nos recherches, nous n'avons pu trouver d'autre publication sur ce sujet; nous donnerons donc, dans la partie expérimentale, les détails du mode opératoire permettant d'isoler ce que nous considérons comme le diazooxyde.

D'autre part, nous avons recherché si cette propriété de fournir des diazooxydes était particulière à l'acide de Tobias ou si elle se rencontrerait également chez d'autres dérivés α substitués du β-naphtol, et nous avons immédiatement songé à l'α-bromo et à l'α-chloro-β-naphtol. Or, dans ce cas, il ne fut pas possible d'isoler un terme intermédiaire; c'est le colorant normal qui prend naissance et l'élément halogène se trouve éliminé. Ce fait, déjà indiqué par Smith (2) dans le cas de l'α-bromo-β-naphtol n'avait

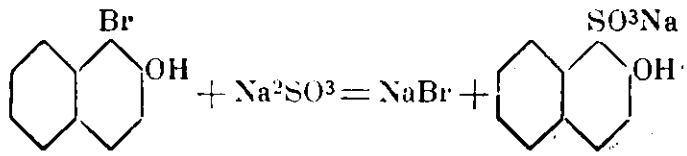
(1) Bucherer, 2e édition, p. 134.
(2) Smith, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1595.

pas encore été signalé dans le cas de l'α-chloro-β-naphtol ; on peut donc écrire :



Cette extrême mobilité du chlore et du brome dans ces composés contraste étonnamment avec la stabilité que présentent les éléments halogènes quand ils se trouvent fixés sur le naphtalène. En effet l'α-bromonaphtalène ne réagit avec les amines aromatiques primaires qu'à des températures très élevées situées vers 350-360° et en présence d'alcali caustique (1). De même l'α-chloronaphtalène exige d'être chauffée à 210° avec la potasse méthylalcoolique pendant une quarantaine d'heures pour être transformée en α-naphtol (2). Nous avons ainsi été amenés à nous demander si la présence de la fonction OH immédiatement voisine de l'halogène ne lui communique pas une aptitude réactionnelle suffisante pour qu'il soit possible d'en tirer parti.

C'est dans ce but que nous avons fait réagir l'α-bromo-β-naphtol sur le sulfite de sodium en milieu hydroalcoolique homogène, espérant réaliser ainsi la double décomposition exprimée par la réaction :



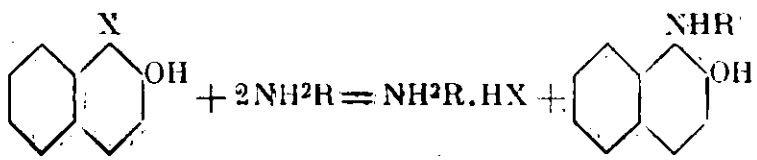
et qui serait analogue entre autres à la transformation de la benzaldéhyde-orthochlorée en aldéhyde benzoïque-orthosulfonée (3). Mais nous n'avons pu isoler que du β-naphtol provenant de l'élimination de l'élément halogène sous l'influence réductrice du sulfite neutre. Cette réaction ne fit que nous confirmer dans notre opinion sur la très grande mobilité de l'atome de brome de l'α-bromo-β-naphtol. Aussi, pour mettre cette réactivité en évidence, d'une manière plus intéressante, nous avons fait réagir, sur l'α-bromo-β-naphtol, les amines aromatiques primaires. En chauffant ce composé avec 2 molécules d'aniline, la réaction est

(1) Kym, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. 51, p. 325.
(2) *Chemische werke Ichendorf*, D. R. P. 281175.
(3) Geigy et Cie, D. R. P. 88252. B. F. 254742 ; Gnehm et Schüle, *Ann. d. Chem.*, 1898, t. 299, p. 347.

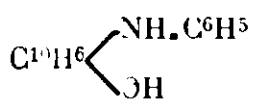
tellement énergique qu'elle s'accompagne de projection et on n'obtient qu'un produit fortement coloré en brun rouge presque noir. Mais en modérant la réaction, par la dilution et l'emploi d'une température convenable, on arrive à la régulariser d'une manière parfaite, et, contrairement à ce qui se produit avec les dérivés halogénés de l'α-naphtol, on obtient, aisément, les dérivés arylaminés du β-naphtol : ou *aryl-amino-1-oxy-2-naphtalènes.*

LES ARYLAMINO-1-OXY-2-NAPHTALÈNES

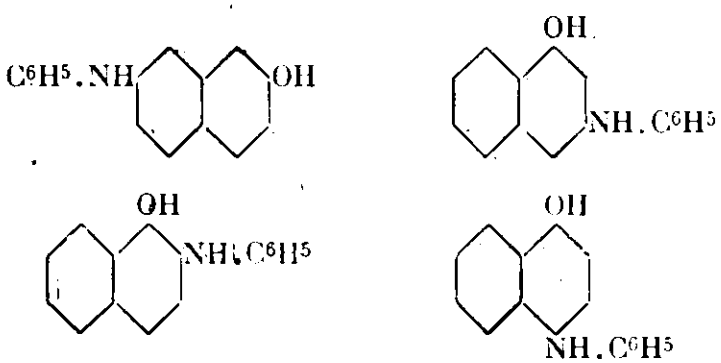
Ces composés dont la formation est expliquée par le schéma :



constituent une nouvelle classe de dérivés du naphtalène qui peuvent aussi être désignés sous le nom d'oxy-2-aryl-amino-1-naphtalènes. D'une manière générale, les dérivés de ce genre sont très peu connus. En effet, le premier terme :



peut exister théoriquement sous 14 formes isomériques mais on n'en connait jusqu'ici que 4 dont les constitutions sont représentées par les formules :



La méthode qui a permis de les obtenir consiste, ordinairement, dans l'action des amines aromatiques primaires sur les amino-naphtols ou les dioxynaphtalènes correspondants. Ainsi, la dioxynaphtaline-2.7, chauffée avec l'aniline à 190° pendant 10 heures,

fournit la phénylamino-2-oxy-7-naphtaline (1), mais en présence de chlorure de calcium il se produit aussi le composé diphénylaminé (2). De même la dioxynaphtaline-1.3 conduit à la phénylamino-3-oxy-1-naphtaline (3) et l'aminonaphtol-1.4 au dérivé oxyphénylaminé correspondant (4). Quant à la phénylamino-2-oxy-1-naphtaline elle a été obtenue par réduction de la phényliminonaphtoquinone correspondante (5).

La méthode que nous allons décrire présente sur les précédentes le triple avantage d'être plus régulière et plus aisée, d'utiliser des matières premières des plus communes, et de présenter une très grande généralité.

La réaction s'effectue indifféremment avec l'α-bromo ou avec l'α-chloro-β-naphtol, on le dissout dans 5 à 10 parties de l'amine qu'on veut faire réagir, en chauffant avec agitation si l'amine est solide. Le produit, devenu homogène, est ensuite porté à une température variable suivant l'amine et qui peut aller depuis 120° jusqu'au point d'ébullition de l'amine. La réaction est plus ou moins rapide suivant la température, la nature de l'amine et le dérivé halogéné employé : l'α-chloro-β-naphtol réagit moins rapidement que le dérivé bromé, mais aussi complètement, et l'un ou l'autre fournissent un rendement quasi théorique. Pour éviter la formation de produits colorés il convient d'éviter un trop grand accès d'air. La présence de certains catalyseurs, comme les métaux divisés : fer, zinc, étain, plomb et cuivre, favorise la réaction, en même temps qu'elle favorise les réactions accessoires ; la présence de chlorhydrate ou de bromhydrate des bases réagissantes favorise également la réaction. Enfin, on peut suivre les progrès de celle-ci en dosant l'halogène mis en liberté au fur et à mesure que la réaction se poursuit ; quand la proportion d'halogène éliminé n'augmente plus on interrompt la réaction.

Pour isoler le produit qui a pris naissance, on peut procéder de plusieurs manières. Par exemple, le produit est versé dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique qui dissout l'amine en excès et laisse l'arylaminooxynaphtalène à l'état insoluble sous forme de masse cristalline friable ou pâteuse qui ne tarde pas à se solidifier. On peut aussi éliminer l'excès d'amine en faisant arriver dans le

(1) Fischer et Schütte, *D. ch. G.*, 1893, t. **20**, p. 3087 ; Kalle et Cie, D. R. P. 60103.

(2) Clausius, *ibid.*, 1890, t. **23**, p. 517.

(3) Friedlaender et Rudt, *ibid.*, 1896, t. **29**, p. 1609.

(4) Kalle, *Anmeldung*, K. 59291, publiée le 9 mai 1921.

(5) Euler, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1038.

produit alcalinisé par le carbonate de soude, un courant de vapeur; si l'amine est volatile elle distille en même temps que l'excès de chloro ou de bromonaphtol s'il y en a.

Le produit brut est ensuite purifié en le lavant d'abord avec un solvant organique dans lequel il est peu soluble comme l'alcool ou l'acide acétique convenablement étendus, puis en le faisant cristalliser dans le mélange d'acides acétique et formique. Dans certains cas, il est préférable de passer par l'intermédiaire du chlorhydrate, pour cela, on dissout le produit lavé, dans l'acétone, l'alcool méthylique ou l'acide acétique et on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré sans excès, de manière à conserver à la dissolution son homogénéité. Le chlorhydrate se dépose lentement en poudre cristalline blanche, surtout en refroidissant, il est essoré, lavé et décomposé par la solution aqueuse de carbonate de soude; la base, solide est ensuite recristallisée si nécessaire.

Propriétés. — Les arylamino-1-oxy-2 naphtalènes constituent des composés solides bien cristallisés, incolores à l'état pur, mais se colorant plus ou moins rapidement à l'air. Ils sont insolubles dans l'eau et les acides, solubles dans les alcalis aqueux et plus facilement dans les alcalis alcooliques. Ils sont très solubles dans l'acétone, moins dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool, l'acide acétique, l'éther auquel elles communiquent une fluorescence bleu verdâtre. Chauffés à l'air ils fondent nettement et se colorent si la fusion se prolonge; chauffés dans le vide ils distillent à des températures très élevées. Ils forment des chlorhydrates dissociables facilement au contact de l'eau. Leur composition est établie par l'analyse et leur constitution découle de leur mode de formation. La présence de la fonction phénolique est démontrée par la solubilité de ces produits dans les alcalis caustiques ainsi que par les éthers méthyliques qu'ils fournissent avec le sulfate de méthyle.

Dans ce qui suit nous décrirons les représentants de ces nouvelles substances que nous avons préparés jusqu'ici.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. *Copulation des diazoïques avec les dérivés α substitués du β-naphtol. Acide naphtolsulfonique-2.1.* — Pour étudier la copulation de cet acide avec le chlorure de paranitrodiazobenzène, on se sert avec avantage du sel que fournissent ces deux composés quand on mélange leurs solutions. Ce naphtolsulfonate de *p*-nitrodiazobenzène est un composé jaune très stable et il a été proposé

à ce titre dans l'impression du calicot comme diazoïque stabilisé (1).

On agite 10 gr. de ce sel avec 100 cc. d'une solution de bicarbonate de sodium, le produit se dissout presque entièrement en donnant une solution orangée; on filtre s'il reste un résidu et en ajoutant du sel à la liqueur claire, il se précipite un composé jaune orangé, lequel peut être essoré et pressé, mais dont l'instabilité est telle qu'il se transforme spontanément quand on essaye de le sécher même dans le vide, à froid. La moindre trace d'acide minéral, l'élévation de température, provoquent une transformation instantanée de ce composé jaune soluble, en rouge de paranitraniline avec un grand dégagement de chaleur. La formation du colorant s'accompagne de mise en liberté d'acide sulfurique, c'est donc en quelque sorte une autocatalyse qui provoque une transformation rapide et totale. *Il suffit que la réaction soit amorcée en un point pour qu'elle se propage immédiatement dans toute la masse.* On peut mettre ce fait en évidence d'une manière frappante en formant avec le produit pressé une bandelette longue et étroite qu'on place sur une assiette; si l'on vient à déposer une goutte d'acide à l'une des extrémités il se produit la transformation locale du produit jaune en rouge de paranitraniline et on voit, par le changement de coloration, la transformation se propager rapidement vers l'autre extrémité.

L'extrême instabilité de ce produit n'a pas permis d'en établir la composition centésimale. Mais nous avons pu déterminer que la quantité de rouge de paranitraniline qu'il fournit correspond exactement à celle de l'acide de Tobias contenu dans le sel initial. Il s'agit d'un produit intermédiaire de la copulation dont la nature est vraisemblablement celle d'un *diazo oxyde*. On pourrait évidemment considérer aussi que le traitement au bicarbonate de sodium a isomérisé le nitrodiazobenzène en le transformant en une modification qui ne copule plus. On sait notamment que le diazonitrobenzène est particulièrement sensible à l'action des sels alcalins. Mais nous nous sommes assurés qu'il ne s'agit pas là d'un cas particulier; les dérivés diazoïques des amines les plus diverses, substituées ou non, se comportent d'une manière identique. Il nous parait, par conséquent, plus probable que ces produits intermédiaires constituent des diazooxydes :

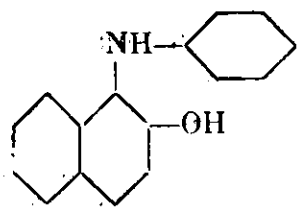
$$C^{10}H^{6}\begin{cases} SO^{3}Na \\ O-N=N-R \end{cases}$$

(1) *Farbenfabriken Bayer*, D.R.P. 93305.

α-Chloro-β-naphtol. — Le fait que le *p*-nitrodiazobenzène copule avec l'α-bromo-β-naphtol a été mis en évidence par Smith (1). Nous avons observé la même réaction avec le dérivé chloré dans les conditions suivantes : on dissout 4gr,5 d'α-chloro-β-naphtol dans 35 cc. d'alcool et 6 cc. de solution d'ammoniaque à 18° Bé et d'autre part 4gr,8 de *p*-nitrophénylnitrosamine (ou sel de sodium de l'iso-*p*-nitrodiazobenzène) dans 25 cc. d'alcool et 3 cc. d'acide acétique cristallisable. On mélange les deux solutions, la copulation se produit; au bout de 2 heures on précipite par l'eau, essore traite, par la soude pour éliminer le chloronaphtol et fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Le colorant f. à 250° (corr.) et est identique avec le *p*-nitrobenzène-azo-β-naphtol.

PRÉPARATION DES ARYLAMINO-1-OXY-2-NAPHTALÈNES.

Phénylamino-1-oxy-2-naphtalène :



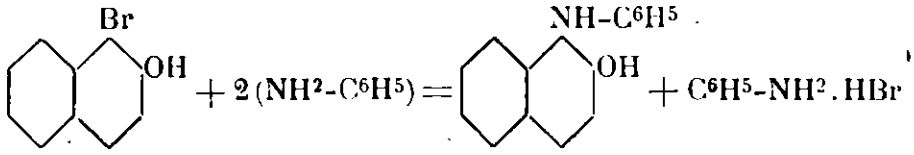
On dissout au bain-marie 30 gr. de bromo-1-naphtol-2 dans 50 gr. d'aniline. Ce mélange est versé dans 250 gr. d'aniline bouillante et on réchauffe rapidement pour rétablir l'ébullition qu'on maintient pendant une 1/2 heure. On laisse refroidir légèrement et verse dans un mélange de 420 cc. HCl à 20° Bé et 1000 gr. de glace, en agitant pendant quelques heures. On essore le précipité, lave et sèche; le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène ainsi obtenu constitue une poudre cristalline grise et le rendement est sensiblement théorique.

Le produit peut ensuite être purifié par recristallisation dans le mélange d'acide acétique et formique. Il forme des aiguilles blanches se colorant à l'air avec le temps et fondant à 155-156°.

Analyses. — I. 0gr,2269 de substance ont donné 0gr,6794 de CO^2 et 0gr,1199 de H^2O. — II. 0gr,2551 de substance ont donné 0gr,7684 de CO^2 et 0gr,1383 de H^2O. — III. 0gr,2525 de substance ont dégagé 13cc,1 d'N mesuré à 17° sous 755mm,5. — IV. 0gr,2565 de substance ont dégagé 13cc,4 d'N mesuré à 16° sous 752mm,6. — D'où trouvé : C 0/0, 81.62; 82.12; H 0/0, 5.85; 5.98; N 0/0, 5.93; 5.95. — Calculé pour $C^{16}H^{13}ON$: C 0/0, 81.7; H 0/0, 5.5; N 0/0, 6.0.

(1) SMITH, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1505.

L'analyse indique bien que ce composé a pris naissance suivant la réaction normale :



Si l'on remplace le bromonaphtol par le chloronaphtol, la réaction est un peu plus lente et demande quelques heures pour être terminée, mais le rendement est également excellent.

Le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique à froid, plus soluble à chaud, il se dissout lentement dans l'éther en lui communiquant une fluorescence bleu vert, il est très soluble dans l'acétone. La solution dans l'acide sulfurique concentrée est brune. Le phénylamino-oxynaphtalène se colore quand on le chauffe à l'air à l'état fondu, dans le vide il s'altère moins et il est même possible de le distiller dans le vide; il bout alors vers 270° sous 15-20 mm. en se colorant plus ou moins.

Chlorhydrate. — Il se forme quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution froide de la base dans l'acétone : il se précipite une poudre cristalline blanche dont le dépôt augmente quand on refroidit dans la glace; on essore, lave à l'acétone chlorhydrique et sèche dans le vide. Dans ces conditions le chlorhydrate est partiellement dissocié, car les dosages de chlore ont toujours donné des résultats trop faibles (1).

Analyses. — I. 1gr,1288 de substance ont fourni 0gr,1332 d'HCl. — II. 1gr,4176 de substance ont fourni 0gr,1697 d'HCl. — III. 1gr,2398 de substance ont fourni 0gr,1551 d'HCl. — IV. 1gr,3070 de substance ont fourni 0gr,1624 d'HCl. — D'où trouvé : HCl 0/0, 11.8; 11.97; 12.51; 12.41. — Calculé pour $C^{16}H^{13}ON.HCl$: 13.9.

Le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène se dissout lentement dans la soude aqueuse, mais instantanément dans la soude alcoolique; ces solutions alcalines ne se conservent pas, mais se colorent à l'air. La présence de la fonction phénolique est démontrée de plus, par la formation d'un éther méthylique.

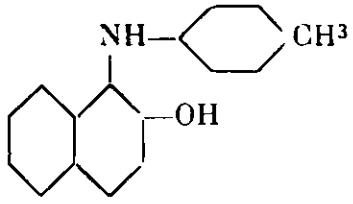
Ether méthylique. — On dissout 12 gr. de base dans 100 cc. d'alcool méthylique et 5 cc. de soude à 40° Bé, on y ajoute 5 cc.

(1) L'acide chlorhydrique était dosé alcalimétriquement en chauffant le sel avec une quantité connue de Na^2CO^3 $n/10$, filtrant et dosant l'excès de carbonate.

de sulfate neutre de méthyle et le produit s'échauffe légèrement, on le fait bouillir au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que l'alcalinité ait disparu, on rajoute alors $2^{cc},5$ de soude et $2^{cc},5$ de sulfate et maintient encore l'ébullition pendant 1/4 d'heure. On rajoute qques gouttes de soude, si nécessaire, pour avoir une réaction nettement alcaline, et on s'assure qu'il n'y a plus de composé non éthérifié. Pour cela on dilue un échantillon avec de l'eau, filtre et acidifie : il ne doit plus se former de précipité. On verse alors le produit sur de la glace, la masse pâteuse qui se précipite se solidifie peu à peu, elle est broyée, essorée, lavée et recristallisée dans l'alcool méthylique aqueux. On obtient ainsi de belles aiguilles incolores très solubles dans les solvants organiques et F. à 82-83°.

Analyse. — $0^{gr},2187$ de substance ont dégagé $11^{cc},2$ d'N mesuré à $17^{\circ},5$ sous 767 mm. — D'où : N 0/0, 5.9. — Théorie pour $C^{17}H^{3}ON$: 5.6.

Paratolylamino-1-oxy-2-naphtalène :



On chauffe au bain d'huile à 125-130°, en agitant au début 150 gr. de paratoluidine et 30 gr. de bromo-β-naphtol pendant 2 heures à 2 h. 1/2. Le produit, fluide au début, s'épaissit par suite de la formation d'un magma de fines aiguilles de bromhydrate de paratoluidine; on verse alors la masse dans 2 l. d'eau et 200 cc. d'HCl ordinaire. Il se dépose une masse molle, colorée, qui ne tarde pas à cristalliser, elle est essorée, lavée à l'eau légèrement chlorhydrique. Pour purifier le produit on commence par le broyer avec de l'acide acétique étendu de son volume d'eau, puis on le fait cristalliser dans le mélange d'acides acétique et formique. On obtient ainsi des prismes blancs, fondant à 138-139°, se colorant à l'air en gris violacé, solubles dans les solvants organiques et présentant les mêmes caractères que son homologue inférieur.

Analyses. — I. $0^{gr},1813$ de substance ont donné $0^{gr},1069$ de $H^{2}O$ et $0^{gr},5426$ de CO^{2}. — II. $0^{gr},2136$ de substance ont dégagé $10^{cc},2$ d'N mesuré à 22° sous $757^{mm},5$. — D'où trouvé : C 0/0, 81.62; H 0/0, 6.56; N 0/0, 5.36. — Calculé pour $C^{17}H^{15}ON$: C 0/0, 81.9; H 0/0, 6.0; N 0/0, 5.6.

Chlorhydrate. — Ce sel se forme lorsqu'à la dissolution de la base dans l'acétone on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré; il se précipite une poudre cristalline blanche qui est essorée, lavée à l'acétone légèrement chlorhydrique. Après dessiccation dans le vide, ce composé a donné à l'analyse les chiffres suivants.

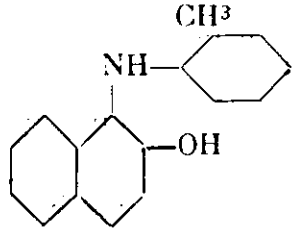
Analyse. — 1gr,4378 de substance ont fourni 0gr,1733 d'HCl. — D'où : HCl 0/0, 12.05. — Calculé pour $C^{17}H^{15}ON.HCl$: 12.7.

Ce sel est insoluble dans l'eau et se dissocie partiellement.

Ether méthylique. — On dissout 12 gr. de paratolylamino-1-oxy-2-naphtalène dans 100 cc. d'alcool méthylique et 5 cc. de soude à 40° Bé, puis on y ajoute 5 cc. de sulfate neutre de méthyle. Le liquide s'échauffe et on le fait bouillir pendant quelques minutes, puis on rajoute 2cc,5 de soude et autant de sulfate diméthylique et fait bouillir encore pendant 1/4 d'heure. Le liquide est alors filtré chaud et, par refroidissement il se dépose de belles aiguilles. Celles-ci peuvent être recristallisées dans le mélange d'acétone et d'alcool méthylique ou mieux en les dissolvant dans la benzine bouillante, puis en y ajoutant un excès d'alcool méthylique. Par refroidissement le produit cristallise en aiguilles blanches, F. à 94°.

Analyse. — 0gr,2040 de substance ont dégagé 9cc,8 d'N mesuré à 22°,5 sous 761.0. — D'où : N 0/0, 5.41. — Calculé pour $C^{18}H^{17}ON$: N 0/0, 5.3.

Orthotolylamino-1-oxy-2-naphtalène :



L'obtention de ce composé à l'état cristallisé a présenté quelque difficulté : il convient, pour l'isoler, de passer par l'intermédiaire du chlorhydrate.

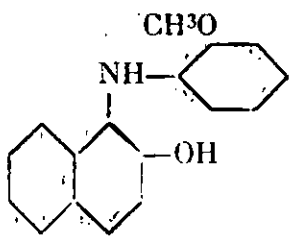
On chauffe, par exemple, 10 gr. d'α-bromo-β-naphtol dissous dans 50 gr. d'orthotoluidine pure, régénérée de son oxalate, pendant 3 h. 1/2 à 130° au bain d'huile. Le liquide qui s'est coloré en brun rougeâtre est versé dans 200 gr. de glace et l'excès d'orthotoluidine dissous par addition d'acide chlorhydrique. Il reste une masse cristalline, solide, qui est essorée, lavée et séchée dans le

vide. Le produit est alors dissous dans l'acétone et on forme le chlorhydrate en ajoutant HCl concentré et en laissant refroidir dans la glace; le sel se dépose en petits cristaux blancs qu'on lave avec de l'alcool méthylique chlorhydrique et qu'on sèche dans le vide.

Le chlorhydrate se présente sous forme de poudre blanc rosé, stable dans l'air sec; ces cristaux sont alors décomposés par le carbonate de soude chaud et la base huileuse qui se forme ne tarde pas à cristalliser. Purifiée par cristallisation dans les acides acétique et formique, elle forme des cristaux blancs se colorant à l'air avec le temps et fondant à 114-115°.

Analyse. — 0gr,1413 de substance ont dégagé 7cc,2 d'N mesuré à 22° sous 756mm,3. — D'où : N 0/0, 5.71. — Calculé pour $C^{17}H^{15}ON$: 5.6.

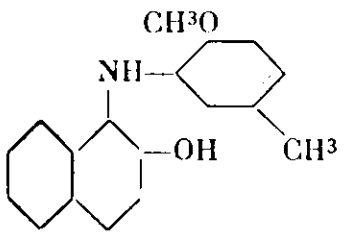
Orthométhoxyphénylamino-1-oxy-2-naphtalène :



Ce composé s'obtient exactement comme le précédent; il suffit de remplacer l'orthotoluidine par l'orthoanisidine. Il cristallise dans le mélange d'acides acétique et formique en petites aiguilles grises F. à 110°.

Analyse. — 0gr,1874 de substance ont dégagé 8cc,8 d'N mesuré à 25°,5 sous 758mm,4. — D'où trouvé : N 0/0, 5,19. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^2N$: 5.3.

Orthométhoxy-métatolylamino-1-oxy-2-naphtalène :

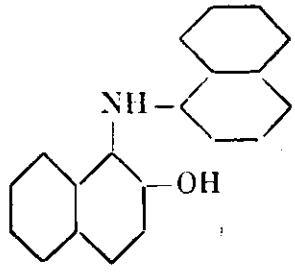


On chauffe pendant 3 heures à 130°, 10 gr. d'α-bromo-β-naphtol dissous dans 50 gr. de crésidine (éther méthylique de l'amino-paracrésol) et la masse colorée en bleu intense est traitée comme dans le cas de l'orthotoluidine. On obtient, après cristallisation

dans l'acide acétique-formique, des aiguilles blanches légèrement verdâtres F. à 118°.

Analyses. — I. 0gr,2261 de substance ont donné 0gr,1320 de H^2O et 0gr,6405 de CO^2. — II. 0gr,2701 de substance ont dégagé 10cc,6 d'N mesuré à 17° sous 763mm,9. — D'où trouvé : C 0/0, 77.26; H 0/0, 6.48; N 0/0, 4.56. — Calculé pour $C^{18}H^{17}O^2N$: C 0/0, 77.4; H 0/0, 6.1; N 0/0, 5.0.

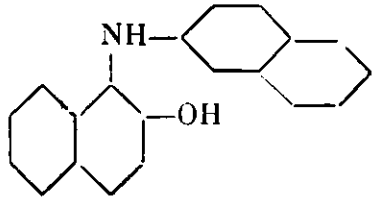
α-Naphtylamino-1-oxy-2-naphtalène :



S'obtient aisément en chauffant pendant 2 heures, à 110-115°, une partie d'α-bromo-β-naphtol avec 5 parties d'α-naphtylamine. Le produit se colore en violet et se prend en masse par suite de la cristallisation du bromhydrate d'α-naphtylamine. On la traite comme d'habitude par l'acide chlorhydrique étendu, mais, vu la faible solubilité du sel d'α-naphtylamine, le traitement doit être plusieurs fois renouvelé à une température de 80-100°. Quand le lavage n'élimine plus de naphtylamine, on laisse refroidir; le produit se solidifie, il est essoré et lavé. Pour éliminer un colorant rouge violet dont le produit est imprégné, on le broie avec de l'alcool, puis après essorage on le fait cristalliser. Il constitue des aiguilles grises F. à 171°.

Analyses. — I, 0gr,1925 de substance ont donné 0gr,0981 de H^2O et 0gr,5976 de CO^2. — II. 0gr,1682 de substance ont dégagé 7cc,2 d'N mesuré à 20°,5 sous 743 mm. — D'où trouvé : C 0/0, 84.6; H 0/0, 5.66; N 0/0, 4.80. — Calculé pour $C^{20}H^{15}ON$: C 0/0, 84.2; H = 5.26; N = 4.91.

β-Naphtylamino-1-oxy-2-naphtalène :



La préparation de ce composé, par la réaction de l'α-bromo-β-naphtol sur la β-naphtylamine est rendue plus compliquée par

suite de la grande tendance que présente la β-naphtylamine, à se condenser avec elle-même en présence de ses sels pour donner de la β-dinaphtylamine.

On chauffe au bain d'huile à 120-125°, 1 partie de bromonaphtol avec 5 parties de β-naphtylamine, pendant 3 heures environ; le produit qui s'est coloré est versé dans l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique pour dissoudre la β-naphtylamine en excès, ce qui est assez long. Le produit restant est alors broyé, essoré et lavé à l'eau. On sépare la β-dinaphtylamine formée en traitant par l'alcool chauffé vers 50°, additionné de soude caustique qui dissout le produit cherché et laisse un résidu important qu'on lave à l'alcool pour éliminer un colorant violet et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique; les cristaux fondent à 170-171° et sont constitués par la β-dinaphtylamine. La solution alcoolique colorée en brun est étendue d'eau, il se forme un précipité noir qu'on filtre et la liqueur claire est acidifiée par un acide minéral : le précipité floconneux se concrète peu à peu, surtout en diluant le liquide et en le laissant reposer, finalement il est essoré, lavé et séché. Il constitue le β-naphtylaminooxynaphtalène brut qui est totalement soluble dans la soude alcoolique; mais il n'a pas été possible de l'obtenir sous forme cristalline. On l'a purifié de la manière suivante : le produit est d'abord lavé à l'acide acétique étendu de son volume d'eau pour éliminer un colorant rouge violacé qui y adhère d'une manière tenace. On le dissout ensuite dans l'acétone bouillante, filtre et étend avec de l'acide acétique chaud ; l'addition de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique précipite le chlorhydrate sous forme de poudre grise qu'on essore, lave à l'acide acétique, puis à l'eau. Ce chlorhydrate est ensuite broyé dans un mortier avec du carbonate de soude à 10 0/0 jusqu'à cessation de l'effervescence, puis la masse est essorée et lavée à fond.

Elle constitue une poudre grise qui fut analysée sous cette forme.

Analyse. — 0gr,2082 de substance ont dégagé 8cc,4 d'N mesuré à 20° sous 771mm,5. — D'où trouvé : N 0/0, 4.66. — Théorie pour $C^{20}H^{13}ON$: N 0/0, 4.91.

Le β-naphtylamino-1-oxy-2-naphtalène forme une poudre grise, fondant à 166-167°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone, le chloroforme, moins soluble dans l'acide acétique, l'alcool, la benzine; soluble dans la soude alcoolique. Les solutions se colorent et le produit, lorsqu'il se dépose de ses solutions saturées, est généralement amorphe.

Ces exemples montrent qu'il s'agit bien là d'une réaction générale (1); les produits qu'elle est susceptible de fournir sont actuellement soumis à une étude approfondie sur laquelle nous nous proposons de revenir dans la suite.

(Laboratoire de recherches de la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis.)

N° 13. — Sur le titrage de l'ion mercurique (Hg^{++}) par l'ion chlore (Cl^-), et son application à l'analyse du cinabre et des dérivés organiques du mercure; par MM. Émile VOTOČEK et Ladislav KAŠPÁREK (2).

(17.9.1922)

L'un de nous montra dans deux mémoires antérieurs (3) que la réaction de l'ion Cl^- sur l'ion Hg^{++}, représentée par le schéma :

$$2Cl^- + Hg^{++} = HgCl^2 \text{ (faiblement ionisé)}$$

se laisse utiliser non seulement pour le dosage volumétrique dudit halogène (et de Br ou CN), mais encore pour le titrage des solutions mercuriques. L'exactitude de la méthode en question fut prouvée par une série de données numériques.

Le présent travail est une continuation de ces recherches. Il a eu pour but une étude plus détaillée de la méthode mercurimétrique, surtout pour ce qui concerne le dosage du mercure dans le cinabre et dans les dérivés organiques du mercure.

Voici le principe de la méthode qui n'est qu'une réciproque de mon titrage des chlorures par les sels mercuriques : Dans une solution aqueuse renfermant le mercure sous forme d'un sel minéral oxygéné (c'est-à-dire à l'état ionisé) et additionnée d'un peu de nitroprussiate de sodium (ce qui produit un trouble blanc de nitroprussiate mercurique), on verse une solution de chlorure de sodium à titre connu jusqu'à disparition complète du trouble.

(1) Cette réaction est protégée par le brevet français n° 524.537 du 18 juin 1921, et par le D.R.P., n° 365.367 du 23 juin 1921.

(2) Présenté à la Ceská Akademie (Académie tchèque) en août 1922.

(3) E. Votocek : Sur un nouveau mode de titrage de l'ion Cl^- par l'ion Hg^{++} [*Rozpravy Ceské Akademie*. (*Mémoires de l'Académie tchèque des Sciences*, année 1915)], et E. Votocek : Nouveau mode de titrage des ions Cl^-, Br^- et CN^- (*ibidem*, année 1916). Les deux mémoires parurent réunis dans la *Chemiker Zeitung* (année 1918, p. 257 et 271). Voir aussi *Journ. chem. Soc.*, t. **114**, II, p. 238 et 272, et *Chem. Abstracts*, 1918, t. **12**, p. 2177 et 2295.

L'équivalence du NaCl par rapport au sel mercurique découle des valeurs empiriques établies par l'un de nous, à propos du titrage des chlorures (voir les mémoires cités plus haut). Nous disons empiriques, car à côté de la réaction principale :

(I) $$Hg^{++} + 2Cl^{-} = HgCl^{2}$$

une petite proportion (très faible, il est vrai) de ces ions se combine d'après le schéma :

(II) $$Hg^{++} + Cl^{-} = HgCl^{+}$$

où l'ion Hg^{++} ne fixe que la moitié du chlore par rapport à l'équation I.

Il ne restait plus qu'à étudier l'influence de la température sur la marche et le résultat du titrage et à établir la quantité optimum d'indicateur (nitroprussiate de sodium) à employer.

Solutions fondamentales. — Pour préparer le sel marin N/10 5gr,8460 (1/10 d'équivalent-gramme) de chlorure de sodium chimiquement pur et fondu (Kahlbaum) ont été dissous et complétés à 1 litre. La solution N/10 de mercure a été obtenue en dissolvant 10gr,8301 (1/10 d'équivalent-gramme) d'oxyde de mercure chimiquement pur (Kahlbaum) dans de l'acide azotique pur (exempt de chlore), et en ramenant le volume à 1 litre.

Influence de la température. — Si l'on opère à chaud, le terme de titrage est plus net qu'à froid, car le trouble (nitroprussiate de mercure) se dissout, par le premier léger excès de sel marin, bien plus rapidement à chaud qu'à la température ordinaire. Il paraîtrait donc avantageux d'opérer le titrage mercurimétrique à chaud, mais il n'en est rien. Une circonstance importante s'y oppose : Les chiffres obtenus à chaud sont sensiblement plus bas que ceux qui résultent dans le titrage à la température ordinaire. Voici, à titre de document, une série d'expériences dans lesquelles NaCl N/10 a été titré par une solution de $Hg(NO^{3})^{2}$ sensiblement N/10.

Solution mercurique.	Eau additionnée.	Indicateur.	Température au début et à la fin du titrage.		cc. de NaCl N/10 consommés par 1 cc. de sol. mercurique.
		gr			
50 cc.	150 cc.	0,06	15°	15°	0,9989
50	150	0,06	32	28	0,9884
50	150	0,06	53	43	0,9846
50	150	0,06	80	56	0,9836

Le fait que l'action de la chaleur diminue les quantités nécessaires de sel marin s'explique aisément : Cela est certainement dû à ce que les solutions aqueuses de nitroprussiate de sodium

(surtout en présence d'acides) ne sont pas suffisamment stables à chaud, mais se décomposent sous l'action de la chaleur, comme cela a déjà été signalé par K. Bhadura (1). Or, dans la décomposition (complexe d'ailleurs) des nitroprussiates par les acides minéraux, il y a toujours mise en liberté d'HCN. A la température ordinaire, cette décomposition n'est que fort lente, de sorte que dans les titrages mercurimétriques, dont l'exécution n'exige jamais plus d'un quart d'heure, elle n'entre pas en ligne de compte. Il en est autrement, si l'on abandonne la liqueur après titrage pendant un temps prolongé, où qu'on opère le titrage à chaud. Ici la quantité d'HCN, mise en liberté par la scission du nitroprussiate, n'est plus négligeable. Et comme elle fixe une quantité équivalente d'ion mercurique suivant la réaction :

$$2CN^- + Hg^{++} = Hg(CN)^2 \text{ (très faiblement ionisé)}$$

la liqueur s'appauvrit en ions Hg^{++} et, dans la suite, le titrage par NaCl doit forcément conduire à des chiffres plus bas.

Il s'ensuit de ce que nous venons de dire que, dans le titrage des solutions mercuriques par le sel marin en présence de nitroprussiate de sodium, il faut opérer dans des conditions rendant impossible la décomposition de l'indicateur, c'est-à-dire à la température ordinaire.

Influence de la quantité d'indicateur. — Pour l'établir, nous avons titré des solutions N/10 de HgO par des solutions N/10 de NaCl en présence de doses croissantes de nitroprussiate de sodium. La première série d'essais, où la température était de 15°, a donné les résultats suivants :

Solution mercurique.	Eau additionnée.	Nitroprussiate de sodium.	Consommation de NaCl N/10.	Consommation de NaCl N/10 pour 1 cc. de sol. mercurique.
cc		gr	cc	cc
49,90	150 cc.	0,01	49,03	0,9807
»	»	0,01	49,03	0,9807
»	»	0,02	49,14	0,9828
»	»	0,02	49,14	0,9828
»	»	0,03	49,24	0,9848
»	»	0,04	49,34	0,9868
»	»	0,04	49,34	0,9868
»	»	0,05	49,44	0,9888
»	»	0,05	49,39	0,9878
»	»	0,06	49,54	0,9909
»	»	0,06	49,52	0,9904

(1) K. Bhadura : Die Zersetzung von Nitroprussiden (*Z. f. anorg. Chemie*, année 1913).

En opérant à 50°, nous avons obtenu le tableau suivant :

Quantité d'indicateur.	Consommation de NaCl N/10 pour 1 cc. de HgO N/10.
gr	cc
0,01	0,9659
0,02	0,9687
0,03	0,9720
0,04	0,9750
0,05	0,9770
0,06	0,9780

Les valeurs des deux séries se laissent résumer graphiquement dans un diagramme. Ses courbes font voir que — qu'on opère à froid ou à chaud — la quantité de sel marin consommé dans le titrage s'accroît avec la dose employée d'indicateur, et cela d'une façon très régulière.

Pour tous nos essais ultérieurs, nous avons adopté la proportion $0^{gr},06$ de nitroprussiate de sodium sur 200 cc. de volume total du liquide après titrage. L'emploi de concentrations plus fortes aurait l'inconvénient de colorer la liqueur à titrer, ce qui serait au détriment de la netteté du terme de titrage.

Si l'on emploie $0^{gr},06$ de nitroprussiate et que le volume final de liquide, après titrage, mesure 200 cc. environ, 1 cc. de HgO N/10 exige $0^{cc},9907$ de NaCl N/10. Ce facteur est — comme il est facile de prévoir — sensiblement réciproque du facteur 1,0093, trouvé par l'un de nous, dans le titrage de Cl^- par Hg^{++}, en opérant, bien entendu, dans des conditions analogues. Pour calculer le mercure, on a donc à diviser les cc. de NaCl N/10 par ledit facteur 0,9907, puis à multiplier par le 1/10000 d'équivalent de mercure :

$$\text{gr. de Hg} = \frac{\text{cc. de NaCl N/10} \times 0{,}01003}{0{,}9907}$$

ou, ce qui revient au même, à multiplier les cc. de NaCl N/10 par le facteur 0,010124.

Voyons maintenant quelques applications de la méthode mercurimétrique.

Dosage du mercure dans le HgS pur.

Nos essais ont été faits sur un produit chimiquement pur (Merck) que l'on décomposait en chauffant avec un mélange oxydant renfermant 1 vol. d'acide azotique conc. ($d = 1,4$) sur 2 vol. d'acide sulfurique conc. ($d = 1,84$). Les deux acides étaient rigoureusement exempts de chlore.

Pour que l'attaque du sulfure soit complète et suffisamment rapide, il est recommandable de prendre 50 cc. dudit mélange pour chaque $0^{gr},25$ de HgS. Le tout est chauffé dans un ballon à kjeldahlisation jusqu'à ce que la masse prenne une couleur blanche, après quoi on continue à chauffer pendant 10 minutes. Il n'est pas nécessaire que le sel mercurique formé entre complètement en solution, l'essentiel est que la totalité du soufre soit oxydée. Le contenu du ballon est alors versé dans l'eau, où il se dissout complètement pour donner une liqueur limpide, supposé que l'attaque du sulfure ait été bien conduite. La solution aqueuse renferme toujours un peu d'acide azoteux. Cet acide gêne le titrage mercurimétrique (comme il a été montré dans les mémoires antérieurs de l'un de nous), et il faut l'éliminer. A cet effet, nous ajoutons une solution de $KMnO^4$ jusqu'à faible coloration rose, et puis, pour détruire l'excès de $KMnO^4$, la quantité d'acide oxalique juste nécessaire pour décolorer la liqueur. On ramène alors à un volume déterminé dans un ballon jaugé.

Voici quelques documents :

$1^{gr},1004$ de HgS ont été oxydés de la façon décrite plus haut par 180 cc. de mélange oxydant. Après refroidissement le produit de réaction a été dissous dans H^2O, débarrassé de HNO^3, et complété à 1 litre. Quatre titrages ont été faits :

Solution mercurique.	Eau additionnée.	Trouvé Hg.	Calculé Hg.	Différence.
		gr	gr	gr
100 cc.	100 cc.	0,09522	0,09488	— 0,00034
100	100	0,09562	»	+ 0,00018
100	100	0,09552	»	+ 0,00008
200	0	0,19099	0,19088	+ 0,0011

Trouvé respectivement 0/0.. 99.81 100.19 100.08 100.06

Valeur théorique, en moyenne 0/0.. 100.03

Dosage du mercure dans le cinabre naturel.

L'attaque de ce minéral par notre mélange oxydant ($HNO^3 + H^2SO^4$) est beaucoup plus lente que pour le HgS artificiel (précipité), et il devient indispensable de le porphyriser, en mortier d'agate, aussi finement que possible.

$0^{gr},3000$ de cinabre en poudre, placés dans un ballon à kjeldahlisation, ont été chauffés avec notre mélange oxydant pendant 6 heures, c'est-à-dire jusqu'à complète décoloration. Après cela, on a dissous dans l'eau et ramené à 1 litre.

Dans le titrage de 200 cc. de cette solution, on a consommé $4^{cc},775$ de NaCl N/10, ce qui correspond à $0^{gr},04834$ de mercure. Le cinabre analysé contient donc 93.44 0/0 de HgS. Pour contrôler ce résultat, nous avons déterminé le mercure sur une autre prise d'essai (de 200 cc.) et cela par voie gravimétrique en nous servant de la méthode de Treadwell et Volhard, valable pour des solutions fortement acides. Nous avons trouvé ainsi $0^{gr},0569$ de HgS, c'est-à-dire 93.33 p. de HgS dans 100 p. de minéral. Les valeurs trouvées par titrage d'une part et par gravimétrie de l'autre montrent un très bon accord, ce qui prouve que notre procédé titrimétrique se laisse appliquer non seulement à l'analyse du HgS pur, mais encore à celle du cinabre naturel.

Dosage du mercure dans les dérivés organiques mercuriés.

Pour détruire la matière organique et faire passer le mercure à l'état d'ion Hg^{++}, nous avons d'abord utilisé le même mélange oxydant ($HNO^3 + H^2SO^4$) que pour l'attaque du sulfure de mercure. Comme il était à prévoir, le mélange a donné de bons résultats avec des substances facilement attaquables, c'est-à-dire appartenant à la série grasse.

Essai 1. — $0^{gr},7585$ de succinate mercureux desséché à 100° ont été détruits par une chauffe avec 30 cc. de HNO^3 conc. et 55 cc. de H^2SO^4 conc. Au bout de deux heures, la substance a entièrement passé en solution, et, après refroidissement, le liquide a déposé des cristaux des sels mercuriques formés (azotate et sulfate). Le contenu du ballon a été repris par l'eau et ramené à 500 cc. Avant chaque titrage, on a eu soin de débarrasser la prise d'essai de l'acide azoteux y contenu :

	Solution mercurique.	Eau additionnée.	NaCl N/10 consommé.	Mercure trouvé.
			cc	gr
a)	200 cc.	0	23,4	0,2369
b)	100	100 cc.	11,66	0,11804

D'après ces titrages, le succinate analysé contenait 78,08 resp. 77.81 0/0 de mercure; la théorie exige 77.57 0/0. Le procédé donne donc des résultats suffisamment exacts.

Pour la destruction des composés mercuriés appartenant à la série aromatique, le mélange oxydant de $HNO^3 + H^2SO^4$ ne pourrait évidemment point suffire, vu que dans ce cas son action est plutôt nitrante. C'est pourquoi nous avons d'abord essayé

d'opérer l'oxydation en présence de H^2SO^4 à 10 0/0 par addition de $KMnO^4$ en solution concentrée. Ce procédé n'est toutefois pas recommandable, car l'action de l'oxydant est trop lente et le liquide trop enclin à la surchauffe.

Par contre, nous avons obtenu d'excellents résultats en adoptant le mélange de $HNO^3 + KMnO^4$ solide, préconisé par M. Charles Marie (1) pour le dosage, par oxydation, du phosphore dans les substances organiques.

En suivant les indications dudit auteur français, nous avons donc opéré comme suit : La substance à analyser était additionnée de HNO^3 concentré de façon telle qu'il y eût de 15 à 20 cc. d'acide sur 1 gr. de substance. Au mélange, chauffé au bain-marie, on ajoutait par petites portions du $KMnO^4$ finement pulvérisé en attendant pour chaque nouvelle dose que la précédente se fût décolorée. Lorsque la liqueur gardait sa couleur pendant 3 minutes au moins, on arrêtait l'addition de permanganate. La quantité nécessaire de $KMnO^4$ était ordinairement 5 ou 6 fois le poids de la substance à analyser. Après refroidissement du produit de réaction (renfermant des oxydes de manganèse), on y ajoutait une solution (à 10 0/0) d'azotite alcalin (KNO^2 ou $NaNO^2$) jusqu'à ce que tout le manganèse fût entré en solution et que la liqueur fût devenu limpide. Afin d'en éliminer l'acide azoteux, on ajoutait de l'acide sulfurique et puis une solution aqueuse saturée de $KMnO^4$ jusqu'à coloration rose persistant plusieurs minutes. Pour détruire le petit excès de $KMnO^4$ correspondant à cette teinte rose, nous ajoutions enfin quelques gouttes d'une solution d'acide oxalique (2).

Voici quelques documents :

Essai 2. — $0^{gr},8915$ de benzoate mercurique ont été oxydés d'après le procédé décrit ci-dessus.

Volume final du liquide = 1 litre. Titrages :

	Solution mercurique.	Eau additionnée.	Mercure trouvé.
			gr
a)	100 cc.	100 cc.	0,0435
b)	100	100	0,0437
c)	200	0	0,0870
d)	200	0	0,0880

(1) *C. R.*, 1899, II, 756.

(2) Il convient de limiter la quantité d'acide oxalique au strict nécessaire, car, s'il était en excès, le titrage mercurimétrique serait gêné par le dépôt de fins cristaux.

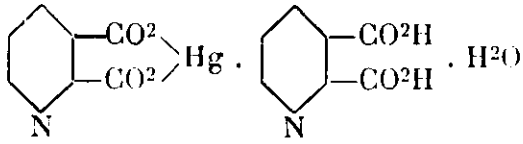
Le benzoate de mercure normal exigerait théoriquement $0^{gr},0404$ de mercure pour chaque 100 cc. de ladite solution, tandis que le titrage mercurimétrique a donné des valeurs légèrement plus élevées. Ces valeurs n'en sont pas moins exactes, car le dosage gravimétrique de mercure, opéré sur 100 cc. de la même solution, d'après le procédé Friedheim et Michaelis, a fourni un chiffre très voisin : $0^{gr},0505$ de HgS, soit $0^{gr},0435$ de mercure, ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat obtenu par notre procédé titrimétrique. Le benzoate employé a dû être légèrement basique.

Essai 3. — Nous avons soumis ici à l'analyse le mercure diphénylé, donc un composé à mercure directement lié au carbone : $1^{gr},1933$ de substance ont été décomposés par 25 cc. de HNO^3 conc. et 89 gr. de $KMnO^4$. Trois titrages ont donné les résultats suivants :

	Mercure trouvé.	Mercure calculé.
	gr	gr
a)	0,1265	0,1251
b)	0,1888	0,1882
c)	0,1255	0,1254

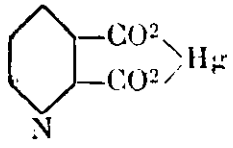
Essai 4. — L'expérience a été faite en vue d'établir si le mélange oxydant de M. Marie suffit pour détruire les noyaux, fort résistants, qui existent dans les composés hétérocycliques (pyridiques, etc.). A cet effet, nous avons soumis à l'analyse le sel mercurique de l'acide quinoléique. Ce sel n'est pas décrit jusqu'ici dans la littérature, et il a fallu le préparer. Pour cela, nous ajoutions à une solution d'acide quinoléique saturé à chaud progressivement de l'oxyde de mercure préparé par voie humide. Le premier excès de HgO a été éliminé par addition d'un peu d'acide quinoléique. Après refroidissement, le liquide laisse déposer une farine cristalline légèrement brunâtre de sel mercurique (difficilement soluble dans l'eau froide), qu'on essore et dessèche sur une assiette poreuse. Analyse :

$0^{gr},4029$ de ce sel ont été oxydés par $KMnO^4 + HNO^3$. D'après 3 titrages au sel marin, le produit renferme respectivement 36.34, 36.65 et 36.41 0/0 de mercure (moyenne = 36.57 0/0). Ces chiffres font voir que le produit analysé est un quinoléate acide monohydraté :

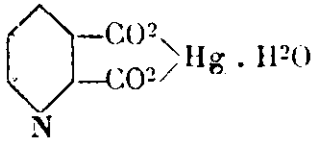


car on calcule pour ce sel 36.42 0/0 de mercure, tandis que les

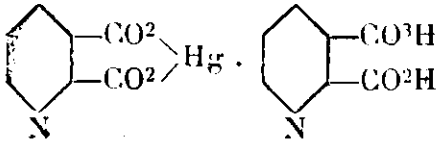
autres sels possibles exigent des teneurs en mercure plus ou moins éloignées :



théorie 54.86 % de mercure



— 52.28 —



— 37.65 —

Un dosage direct de l'eau a confirmé la supposition, dans le sel, d'une molécule de H^2O, car $0^{gr},8010$ de substance séchée à l'air ont perdu à 105° $0^{gr},0256$ d'eau, ce qui s'accorde très bien avec la valeur théorique d'un quinoléate acide monohydraté, lequel exige une perte de $0^{gr},0262$.

Essai 5. — $0^{gr},5699$ de sulfocyanure mercurique ont été décomposés par le mélange Marie et le liquide ramené finalement à 1/2 litre. Dans 150 cc. de cette solution mercurique, on a trouvé, par titrage mercurimétrique, $0^{gr},1067$ de mercure, soit 62.23 0/0 de mercure dans la substance analysée. Le chiffre théorique est de 63.33 0/0. Sur une autre prise d'essai mesurant 100 cc., nous avons fait un dosage pondéral. Il nous a donné $0^{gr},0712$ de mercure, ce qui correspond à une teneur de 62.46 0/0 de mercure. Cette valeur est pratiquement identique à celle qu'a fourni le titrage mercurimétrique.

Essai 6. — Il porte sur un composé mercurié liquide, le mercure diétbylé $Hg(C^2H^5)^2$: $0^{gr},2667$ de substance, détruits par le mélange Marie, ont donné par titrage $0^{gr},2052$ de mercure, alors qu'on calcule théoriquement $0^{gr},2068$ de mercure.

Dosage du mercure dans les dérivés halogénés minéraux ou organiques.

Il va de soi que le titrage direct au sel marin n'est pas applicable à ceux des sels mercuriques, dont les solutions aqueuses n'accusent qu'une ionisation minime, comme c'est le cas pour $HgCl^2$, etc. Ici, il faut procéder par voie indirecte qui consiste à

précipiter le mercure sous forme de HgS, à oxyder ce dernier par un mélange de $HNO^3 + H^2SO^4$, et à titrer l'ion Hg^{++} au sel marin.

Dans nos essais, nous nous servions d'un oxyde mercurique chimiquement pur (Merck). Le mode opératoire était le suivant : Un poids connu de HgO a été dissous dans HCl, puis précipité par un excès de H^2S. Le sulfure noir a été recueilli sur un filtre exempt autant que possible de chlore (papier-filtre Schleicher-Schüll) et lavé soigneusement à l'eau bouillante (1) pour lui enlever tout le chlorure adsorbé. Le filtre, avec le précipité, a été jeté ensuite dans un ballon à kjeldahlisation et chauffé avec un mélange oxydant, composé de 1 p. de HNO^3 conc. et 2 p. d'H^2SO^4 conc. Lorsque le liquide s'était décoloré et tout se trouvait en solution, l'attaque était terminée. On a versé dans de l'eau et complété au volume voulu. Documents :

	HgO mis en œuvre.	HCl.	Filtre.	Mercure trouvé.	Mercure calculé.	Différence.
	gr			gr	gr	gr
a)	0,1718	15 cc.	ordinaire	0,1573	0,1591	— 0,0018
b)	0,2203	20	Schleicher-Schüll	0,2038	0,2040	— 0,0002
c)	0,1659	15	»	0,1538	0,1536	+ 0,0002

Le tableau ci-dessus fait voir que l'accord est excellent, si l'on emploie un filtre exempt de chlore. Le procédé titrimétrique au sel marin se prête donc bien au titrage du mercure dans les halogénures mercuriques. Il a sur le procédé gravimétrique l'avantage de rendre superflu le lavage au sulfure de carbone du sulfure mercurique desséché.

Le passage par le sulfure devient indispensable, lorsqu'il s'agit e titrer au sel marin des composés mercuriés renfermant à côté du mercure encore du chlore. Dans l'oxydation directe de tels corps, une partie de mercure équivalente au chlore passe à l'état de $HgCl^2$ et échappe ainsi au titrage par le sel marin, tandis que, en passant par le sulfure de mercure, on détermine la totalité du mercure. Exemple : $0^{gr},7625$ de chlorure éthylo-mercurique C^2H^5HgCl ont été décomposés par le mélange Marie, etc. Après dilution à 500 cc., la liqueur a été divisée en deux parties. Dans a première, on a dosé le mercure directement par titrage au sel

(1) Si on lave à l'eau froide, le précipité retient un peu de chlore, ce qui amène une diminution des résultats. La même chose se produit si le papier-filtre employé n'est pas exempt de chlore. En opérant avec un tel papier, il est bon de déterminer sa teneur en chlore et d'en tenir compte.

marin. Trouvé : $0^{gr},1445$ de mercure (la théorie exige $0^{gr},1442$ de mercure susceptible d'être titré par NaCl). La deuxième moitié a été traitée par un excès de H^2S, le sulfure oxydé comme ci-dessus. Trouvé : $0^{gr},2877$ de mercure (la théorie demande $0^{gr},2884$ pour le mercure total de la substance). Du titrage direct au sel marin, on peut aussi déduire le chlore contenu dans la substance, car :

$$0,1445 : x = 200,6 : 35,46$$

On trouve ainsi $0^{gr},0260$ de chlore, alors que la théorie exige $0^{gr},0255$, c'est-à-dire une valeur très voisine.

Titrage du Hg^{++} en présence d'autres cathions métalliques.

Le titrage direct au sel marin n'est pas gêné par la présence des cathions dont les nitroprussiates sont solubles dans l'eau. Ce sont en dehors des métaux alcalins et alcalino-terreux le Pb, Zn, Al, Cr^{III}, Fe^{III} et Mn^{II}. Voici quelques chiffres à titre de documents :

Mercure et plomb. — Solution mercurique (I) : $2^{gr},1660$ de HgO dissous dans HNO^3 et complétés à 1 litre. Solution plombique (II) : $1^{gr},2745$ de $Pb(NO^3)^2$ dissous dans H^2O et ramené à 1/2 litre :

Solution I.	Solution II.	Mercure trouvé.
		gr
$50^{cc} = 0^{gr},1003$ de Hg	0	0,1008
50 = »	$100^{cc} = 0^{gr},222$ de Pb	0,1008

La présence de plomb n'exerce donc aucune influence sur l'exactitude du titrage par NaCl. On peut utiliser ce fait dans l'analyse des substances renfermant les deux métaux. On traite le mélange plombo-mercurique par H^2S, on oxyde les sulfures HgS + PbS par $HNO^3 + H^2SO^4$, etc. Exemple : Un mélange de 50 cc. de sol. I ($= 0^{gr},1003$ de Hg) et 100 cc. de sol. II ($= 0^{gr},2220$ de Pb) a été traité par H^2S. Les sulfures, soigneusement lavés, placés avec le filtre dans un ballon à kjeldahlisation ont été additionnés d'abord de 10 cc. de H^2SO^4 conc. (pour carboniser le filtre). Puis, on a ajouté de l'acide azotique et sulfurique concentrés, de telle manière que leur proportion finale était 1 : 2. On a chauffé ensuite pour transformer HgS en nitrate et sulfate (solubles), PbS en sulfate (insoluble). Après dilution, on a séparé les sels par filtration et lavage soigné à l'eau bouillante. Le titrage

au sel marin a révélé $0^{gr},1003$ de Hg, donc un chiffre très voisin de celui obtenu par titrage direct ($0^{gr}.1008$ de Hg). On voit que le procédé se prête bien au dosage du mercure dans les mélanges de HgS avec PbS.

Mercure et zinc. — Titrage direct :

	Solution mercurique.	Solution zincique.	Trouvé.	Différence.
	gr	gr	gr	gr
a)	$73^{cc},11 = 0,1465$ de Hg	$100^{cc} = 0,1996$ de Zn	0,1462 de Hg	— 0,0003
b)	$50^{cc} = 0,1003$ de Hg	150 $= 0,2884$ de Zn	0,0999 de Hg	— 0,0004

Titrage indirect (après transformation préalable des métaux en sulfures :

a) Un mélange de 100 cc. de sol. mercurique et 50 cc. de sol. zincique a été précipité par NH^4SH, les sulfures recueillis sur filtre, lavés à l'eau et traités par $HNO^3 + H^2SO^4$ jusqu'à dissolution complète. Après élimination de HNO^2, on a titré au NaCl. Trouvé : $0^{gr},2002$ de mercure, mis en œuvre $0^{gr},2006$, différence — $0^{gr},0004$.

b) 50 cc. de sol. mercurique ont été précipités par H^2S, et jetés sur filtre. Sur le même filtre, on a recueilli le sulfure de zinc obtenu en traitant par H^2S 100 cc. de sol. zincique (neutralisé et acidulé par $C^2H^4O^2$). Trouvé : $0^{gr},1002$ de Hg, mis en œuvre $0^{gr},1003$, différence $-0^{gr},0001$.

Mercure et aluminium. — Ce couple, ainsi que les deux suivants, présentent de l'intérêt dans l'analyse du cinabre naturel : $0^{gr},3747$ de HgO ($= 0^{gr},3470$ de mercure) dissous dans HNO^3 et additionnés de $6^{gr},5400$ de sulfate double d'Al et d'NH^4 ($= 0^{gr},3960$ d'Al). Trouvé par titrage : $0^{gr},3450$ de Hg, soit 99.42 0/0 du mercure employé.

Mercure et ferricum. — Trois titrages ont été faits en présence de sulfate double de fer et d'ammonium :

	HgO employé.	Correspondant à Hg.	Alun employé.	Correspondant à Al.	Mercure trouvé.	0/0 de la quantité théorique.
	gr	gr	gr	gr	gr	
a)	0,2665	0,2468	0,3522	0,0407	0,2467	100.04
b)	0,7438	0,6888	2,4064	0,2782	0,6885	99.96
c)	0,9880	0,9150	0,8634 d'alun d'Al	0,0516 Al	0,9183	100.36
			0,4848 d'alun de fer	0,1716 Fe		

Mercure et calcium. — Le calcium a été employé sous forme de $CaCO^3$ préparé par voie humide et soigneusement lavé :

HgO employé.	Correspondant à Hg.	$CaCO^3$ employé.	Correspondant à Ca.	Mercure trouvé.
gr	gr	gr	gr	gr
0,1149	0,1342	2,5600	1,0240	0,1349
0,4349	0,4027	2,5600	1,0240	0,4024

Les chiffres ci-dessus font voir que ni Al^{+++}, ni Fe^{+++} ou Ca^{++} ne gênent en aucune façon le titrage.

Avant de finir, citons ici une série d'essais, dans lesquels la teneur de la liqueur à titrer était inconnue à celui de nous qui opérait le titrage :

1) 0gr,1356 de Pb et 0gr,1630 de Hg;
trouvé par titrage direct, 0gr,1626 de Hg.

2) 0gr,9910 de Hg; trouvé après transformation en sulfure, etc., 0gr,9830 de Hg.

3) 0gr,0609 de Hg (marche d'analyse comme pour n° 2);
trouvé, 0gr,0584 de Hg.

4) 0gr,1965 de Pb et 0gr,0937 de Hg;
trouvé après traitement par H^2S, etc., 0gr,0937 de Hg.

5) 0gr,2493 d'alun chromique et 0gr,0464 de Hg;
trouvé par titrage direct (1), 0gr,0494 de Hg.

6) 0gr,1455 d'alun chromique et 0gr,0363 de Hg;
trouvé par titrage direct (1), 0gr,0373 de Hg.

7) 0gr,3627 de sulfate double de Fe^{III} et NH^4, et 0gr,0644 de Hg;
trouvé par titrage direct, 0gr,0652 de Hg.

8) 0gr,5769 de $ZnSO^4.7H^2O$ et 0gr,0524 de Hg;
trouvé par titrage direct, 0gr,0524 de Hg.

9) 0gr,5769 de $ZnSO^4.7H^2O$ et 0gr,0423 de Hg;
trouvé par titrage direct, 0gr,0428 de Hg.

10) 0gr,5769 de $ZnSO^4.7H^2O$ et 0gr,0822 de Hg;
trouvé par titrage direct, 0gr,0826 de Hg.

(1) L'écart, plus considérable, est dû à la coloration de la liqueur par le sel de chrome qui rend plus difficile la constatation du terme de titrage.

N° 14. — Analyse des produits d'hydrolyse de la cyanamide par les acides; par M. A. GRAMMONT.

(15.11.1922.)

Diverses matières fertilisantes dérivées de la cyanamide calcique commencent à entrer dans la pratique agricole. Jusqu'ici, on a apprécié leur efficacité fertilisante simplement en dosant l'azote total, comme on le faisait pour la cyanamide calcique elle-même; dans quelques cas, on dose séparément l'azote ammoniacal et l'azote organique, mais on n'a pas poussé plus loin la distinction entre les divers états de cet élément.

On sait cependant que l'hydrolyse de la cyanamide calcique donne naissance à une série de dérivés dont les valeurs fertilisantes sont très inégales : la cyanamide elle-même, CN^2H^2, est très toxique pour les plantes, dont elle retarde et entrave la germination; elle est heureusement très vite transformée en urée et en sels ammoniacaux. La dicyanodiamide $NH^2\text{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}CN$ possède une valeur fertilisante encore discutée et son produit d'hydrolyse, la dicyanodiamidine $NH^2\text{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$ est tantôt inerte, tantôt nettement toxique. Or ces deux dernières substances se produisent à peu près dans toutes les conditions de traitement de la cyanamide calcique, ainsi que nous l'avons vérifié. Nous avons ainsi été amené à mettre au point des méthodes de dosage de ces divers corps dans les engrais présentés comme *urée*, *phosphate d'urée*, *sulfophosphate azoté à base d'urée*, etc.... La cyanamide y est transformée, et on ne retrouve plus que ses produits de polymérisation, dicyanodiamide, urée, sels ammoniacaux, dicyanodiamidine, cettte dernière, base puissante, sous forme de sels stables.

Au point de vue de la genèse de ces composés, il ressort très nettement de nos analyses que la cyanamide seule est transformable en urée par hydrolyse, la dicyanodiamide au contraire n'en produit pas une trace, mais se transforme presque intégralement en dicyanodiamidine. Or comme la chaleur transforme rapidement a cyanamide en dicyanodiamide, il s'ensuit que dans toutes les réactions dégageant une quantité importante de chaleur, et c'est surtout le cas dans l'attaque des mélanges de cyanamide calcique et de phosphates minéraux par les acides, on obtient, à côté d'une quantité variable d'urée et de sels ammoniacaux, une certaine

proportion de dicyanodiamidine, composé qui ainsi que nous l'avons indiqué plus haut est toxique pour les végétaux.

L'analyse de ces produits de transformation se fait de la façon suivante :

On dose 1° l'azote total; 2° l'azote de l'urée; 3° l'azote de la dicyanodiamidine; 4° l'azote ammoniacal.

L'azote correspondant aux trois derniers composés retranché de l'azote total, correspond à l'azote de la dicyanodiamide, la cyanamide n'existant plus, ainsi que nous l'avons dit plus haut, dans ces mélanges.

Nous n'avons pu mener à bien ces analyses que lorsque nous avons été en possession d'une méthode exacte de dosage de l'urée, cette méthode est celle élaborée par M. Fosse au Laboratoire de l'Institut Pasteur de Paris et basée sur la transformation de l'urée par le xanthydrol à l'état de dixanthylurée.

A. — *Dosage de l'azote total.*

Il s'opère par la méthode Kjeldahl sur la solution du produit en agissant sur un volume contenant environ $0^{gr},20$ d'azote. L'attaque se fait dans un matras de Kjeldahl, de préférence en verre Pyrex, on ajoute au liquide 5 grammes de sulfate de potassium pulvérisé et 40 cc. d'acide sulfurique pur à 60° B, on chauffe à une douce ébullition pendant 1 heure, puis fortement pendant 3 heures. Après refroidissement l'ammoniaque est dosé suivant la méthode ordinaire par distillation en présence de lessive de soude dans l'appareil Aubin.

B. — *Dosage de l'azote ammoniacal.*

Les dérivés de la cyanamide étant susceptibles de dégager une petite quantité d'ammoniaque par distillation avec les alcalis, nous nous sommes servis, pour le dosage de l'azote ammoniacal, du procédé Ronchèse, basé sur la transformation des sels ammoniacaux en présence d'aldéhyde formique en hexaméthylène-tétramine suivant la réaction ci-après :

$$2SO^4(NH^4)^2 + 6(H.COH) = (CH^2)^6N^4 + 6H^2O + 2(SO^4H^2)$$

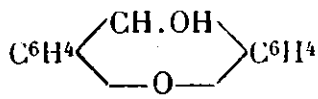
L'analyse se pratique de la façon suivante :

A un volume déterminé de la solution, contenant $0^{gr},15$ à $0^{gr},20$ d'azote total, on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique

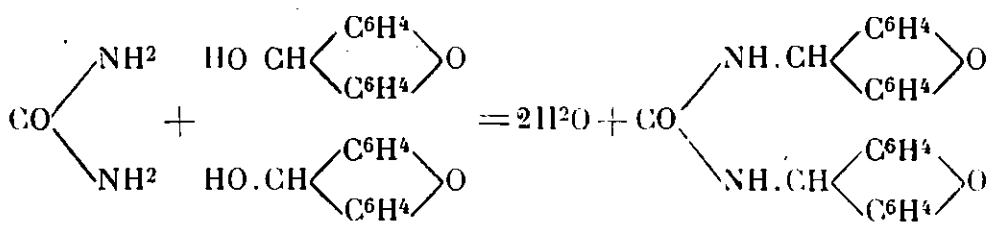
concentrée de phénolphtaléine, et on amène exactemeut à la teinte rose avec une solution diluée de NaOH, on y mélange dans le verre à expériences où se fait le dosage, 10 cc. de solution commerciale d'aldéhyde formique étendue de 5 à 6 fois son volume d'eau et amenée au point neutre par la soude jusqu'à coloration rose en présence de phénolphtaléine. Par l'action des sels ammoniacaux, l'acide du sel étant libéré la liqueur se décolore, et on titre cet acide avec une solution de soude.

C. — *Dosage de l'urée* (Méthode de M. Fosse).

Cette méthode est basée sur l'action du xanthydrol :



sur l'urée; 2 molécules de xanthydrol se combinent à une molécule d'urée pour donner de la dixanthylurée avec élimination de 2 molécules d'eau :



Ce corps se précipite lorsqu'on verse une solution de xanthydrol dans l'alcool méthylique, dans une solution d'urée contenant un excès d'acide acétique.

Le rapport des poids moléculaires :

$$\frac{\text{Dixanthylurée}}{\text{Urée}} = \frac{420}{60} = 7$$

Le poids obtenu de dixanthylurée représente donc 7 fois le poids d'urée.

Les détails de la méthode sont exposés dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. **157**, p. 948; t. **158**, p. 1076, 1432, 1588; t. **159**, p. 367. On a soin de n'employer que 10 cc. de liqueur contenant au maximum 25 à 30 mgr. d'urée, et rendue neutre à la phtaléine par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

Ce procédé présente le grand avantage de n'être pas modifié par la présence des corps contenus dans ces solutions, qui ne donnent dans ces conditions aucun précipité avec le réactif de M. Fosse.

Il a été vérifié qu'il ne faut en aucun cas employer au dosage de l'urée, les procédés employés en Chimie biologique et basés sur la décomposition de l'urée par les hypobromites, car non seulement l'urée est décomposée dans ces conditions en dégageant de l'azote, mais il en est de même de la dicyanodiamide et de la dicyanodiamidine, sans compter les sels ammoniacaux, seule la cyanamide est sans action sur l'hypobromite de soude.

D. — *Dosage de la dicyanodiamidine.*

Nous la dosons par la méthode de Dafert et Miklomb basée sur la précipitation de ce corps à l'état de combinaison nickelique, méthode employée déjà pour le dosage du nickel.

La combinaison en question a pour formule :

$$Ni(C^2H^4ON^4)^2 + H^2O$$

C'est un précipité jaune presque insoluble dans l'eau et insoluble dans l'eau ammoniacale.

Pour faire ce dosage, on prépare le réactif suivant :

Nitrate de nickel	10^{gr}
Nitrate d'ammoniaque	5
Eau	50^{cc}
Ammoniaque concentrée	15
Solution NaOH à 10 0/0	20

A la solution à titrer et préalablement neutralisée par l'ammoniaque (on opère sur 10 à 15 cc. de solution) on ajoute $0^{gr},10$ de mannite par cc. de liqueur, pour empêcher la précipitation de l'hydrate de nickel par la soude, puis un excès de la solution ci-dessus, soit 10 à 20 cc. et on verse de la solution de NaOH à 10 0/0 jusqu'à virage de la couleur du mélange au jaune brunâtre. On laisse déposer 4 heures le précipité jaune, puis on le recueille sur un filtre taré et on le lave à l'eau ammoniacale froide à 2 0/0.

Le filtre est ensuite séché à 100° et pesé. Le poids du précipité $0^{gr},4028$ donne l'azote à l'état de dicyanodiamidine.

TABLEAU I.

	N° 1.		N° 2.		N° 3.		N° 4.	
	0/0 du prod.	0/0 d'azote	0/0 du prod.	0/0 d'azote	0/0 du prod.	0/0 d'azote	0/0 du prod.	0/0 d'azote
Azote de la dicyanodiamide	1.58	13.8	0.84	7.2	0.63	8.4	0.53	11.9
Azote de la dicyanodiamidine	1.97	17.1	1.91	16.4	1.15	15.4	0.53	11.9
Azote de l'urée	6.90	60.0	7.85	68.0	5.00	67.0	2.90	65.2
Azote ammoniacal	1.05	9.1	0.97	8.4	0.69	9.2	0.49	11.0
Azote total	11.50	100.0	11.57	100.0	7.47	100.0	4.45	100.0

Le n° 1 est dit à 10 0/0 d'azote organique, les n°s 2, 3 et 4, respectivement à 11-12, 6-7, 4-5 d'azote d'urée.

TABLEAU II.

	N° 1.		N° 2.		N° 3.	
	0/0 du produit	0/0 d'azote	0/0 du produit	0/0 d'azote	0/0 du produit	0/0 d'azote
Azote de la dicyanodiamide	0.89	35.3	0.95	26.4	0.00	0.00
Azote de la dicyanodiamidine	0.42	16.7	0.94	26.1	0.75	28.8
Azote de l'urée	0.30	11.9	0.71	19.7	1.31	50.4
Azote ammoniacal	0.91	36.1	1.00	27.1	0.54	20.8
Azote total	2.52	100.0	3.60	100 0	2.60	100.0

Les n°s 1 et 2 sont de fabrication assez ancienne, le n° 3 de fabrication très récente.

Dosage de la dicyanodiamide.

Les solutions en question ne contenant plus de cyanamide non transformée, on aura l'azote de la dicyanodiamide par différence.

La méthode qui vient d'être décrite s'applique à l'analyse des solutions ne contenant ni acide phosphorique ni phosphates solubles; elles sont applicables aux engrais complexes contenant à côté de ces produits de l'acide phosphorique sous diverses formes avec la modification suivante :

On pèse dans une fiole jaugée de 250 cc. 10 gr. de superphosphate, on ajoute 100 cc, d'eau distillée et après agitation d'une heure, on ajoute avec précaution de la lessive de soude jusqu'à virage de la phénolphtaléine au rose, dans ces conditions l'acide phosphorique et la chaux sont précipités. Après avoir complété le volume à 250 cc. on filtre et on procède sur le filtratum aux divers dosages tels qu'ils ont été décrits.

Naturellement pour le dosage de l'azote total on peut opérer directement sur le produit solide avant dissolution, à condition naturellement qu'il ne contienne aucun autre composé azoté que ceux provenant de la cyanamide.

Exemples d'analyses. — Les tableaux ci-dessus indiquent la répartition de l'azote sous ses diverses formes dans deux types d'engrais complexes.

Conclusions. — Les exemples ci-dessus permettent de se rendre compte des transformations des composés azotés au cours de l'élaboration des engrais complexes dérivés de la cyanamide calcique. Ils mettent en évidence l'importance qu'il y a de faire le départ entre ces composés, puisque leur valeur fertilisante est très inégale, parfois négative. Il serait donc à souhaiter que dans les analyses on exprime non seulement l'azote total, mais la teneur correspondant à chacune des combinaisons dans lesquelles il est engagé.

N° 15. — Sur les phénomènes colloïdaux dans les peintures; par Ch. COFFIGNIER.

(5.11.1922.)

On sait, depuis fort longtemps, que les peintures préparées avec des vernis à base de colophane, se prennent très rapidement en masse : certains avaient attribué ce phénomène à la formation d'abiétate de plomb insoluble.

Or les résinates métalliques fondus ou précipités sont solubles dans l'huile et dans l'essence de térébenthine qui sont les autres constituants du vernis.

L'explication du phénomène doit donc être cherchée dans une autre voie; ce phénomène est certainement de nature colloïdale.

T. Paul a d'ailleurs préparé un acide γ-pinique colloïdal en précipitant une solution de colophane par des solutions alcooliques d'acétate de plomb, de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de calcium (1).

La colophane contenant surtout de l'acide abiétique, on peut envisager comme suit l'action de cet acide, quand on ajoute de la céruse à un vernis à base de colophane.

Si nous représentons par $R.CO^2H$ l'acide abiétique, nous pouvons représenter ainsi la céruse :

$$HO\text{-}Pb\text{-}CO^3\text{-}Pb\ldots \qquad CO^3Pb\text{-}CO^3Pb\text{-}OH = Pb(CO^3)^nPb(OH)^2$$

La réaction qui se passe entre les deux corps peut s'écrire comme suit :

$$(CO^3Pb)^nPb(OH)^2 + 2RCO^2H = (CO^3Pb)^n(RCO^2)^2Pb + 2H^2O$$

La molécule contenant $nCO^3Pb[(RCO^2)^2Pb]$ peut être envisagée comme un granule dont la formation est due à la fonction acide de la colophane. Dans le milieu où il se forme, le granule se gonfle par adsorption en dissolvant le liquide. Il peut se résoudre en granules plus fins et la réaction continuant le gonflement est de plus en plus important, jusqu'au moment où le tout se prend en masse.

Cette manière de voir n'est pas entièrement en harmonie avec les conceptions de Duclaux (2), mais elle s'adapte aux idées de Bary sur la polymérisation colloïdale (3).

L'importance de l'acidité peut encore se démontrer d'une autre façon. Quand on siccative une peinture au plomb avec un résinate *fondu*, le phénomène d'épaississement de la peinture se manifeste au bout d'un temps plus ou moins long, parce que le résinate fondu contient toujours une proportion plus ou moins notable d'acide libre. Si, au lieu de prendre un résinate fondu, on prend un résinate *précipité*, c'est-à-dire *neutre*, le phénomène n'a plus lieu.

(1) *Kolloïd Zeit*, 1919.
(2) Les Colloïdes, p. 215.
(3) Les Colloïdes, p. 9, 180 et suivantes.

Si l'on bloque la fonction acide de la colophane, soit en formant le sel de calcium de l'acide abiétique, soit en préparant son éther glycérique, le phénomène ne se produit plus.

Mais ce genre de phénomène ne se produit pas uniquement avec les vernis à la colophane.

Quand on prépare un vernis à la gomme Congo, on ne constate pas le phénomène avec la céruse, mais on le constate avec le blanc de zinc et la litharge. Je l'ai remarqué également avec des vernis préparés à la Kauri, à la Madagascar et à la Benguela.

Il paraît donc y avoir là une action très générale et qui s'explique par la nature acide des résines entrant dans la composition des vernis. On sait que l'indice d'acidité varie d'une résine à l'aûtre dans d'énormes proportions et que la quantité de composés à fonction acide que l'on peut extraire des différentes résines varie aussi dans une très large mesure.

Il semble donc vraisemblable d'admettre que le phénomène est dû à la formation de composés colloïdaux résultant de la combinaison des acides de la résine avec certains métaux.

Prenons, par exemple, le cas d'un vernis à la Kauri mélangé à du blanc de zinc.

On peut reprendre, pour ce cas, le raisonnement tenu à propos de la céruse.

Toutes les résines naturelles contiennent des acides libres, sur la composition desquels on n'a que fort peu de renseignements. Ce sont ces composés à fonction acide qui jouent ici le même rôle que l'acide abiétique dans la colophane. Mais le complexe colloïdal ne se forme qu'avec certains métaux, les acides des résines naturelles étant différents de l'acide abiétique.

En représentant de la même manière schématique le ou les acides des résines naturelles par $R.CO^2H$, si nous mettons en présence un vernis à base de résines (gommes des fabricants) et du blanc de zinc, nous pourrons écrire :

$$(ZnO)^n + 2RCO^2H = (n-1)ZnO[(RCO^2)^2Zn] + H^2O$$

et tenir sur le granule $(n\text{-}1)ZnO[(RCO^2)^2Zn]$, le même raisonnement que sur le granule $nCO^3Pb[(RCO^2)^2Pb]$. Remarquons, en sus, que la réaction se produit dans un milieu contenant une huile polymérisée, corps de nature colloïdale favorisant l'épaississement du produit par sa viscosité plus ou moins accentuée.

Dans ce milieu, le granule subit les mêmes phénomènes que ceux signalés plus haut et l'épaississement se produit dans un temps plus ou moins long.

Si, avant la prise en masse, quand la peinture est simplement devenue très épaisse, on ajoute une nouvelle quantité de solvant, on ramène facilement à consistance fluide; mais la réaction se continuant, au bout de peu de temps on constate à nouveau le phénomène d'épaississement. Si la conception exposée ci-dessus de la cause du phénomène est exacte, on doit pouvoir l'éviter en supprimant l'acidité libre. C'est ce que l'expérience prouve complètement.

Un vernis gras fabriqué avec de la gomme Kauri donne, avec le blanc de zinc ou la litharge, des masses fluides qui épaississent assez rapidement. L'indice d'acidité de la kauri employée pour fabriquer ce vernis était 75. On peut essayer de neutraliser cette acidité en chauffant avec de la chaux ou du carbonate de chaux.

Dans les deux cas on transforme une partie des acides libres de la kauri en sels de calcium, comme le montrent les mesures de l'indice d'acidité :

Indice d'acidité de la Kauri	75
Indice d'acidité de la Kauri après neutralisation au carbonate de chaux	56
Indice d'acidité de la Kauri après neutralisation à la chaux éteinte	32

Les deux vernis préparés avec la kauri neutralisée au carbonate de chaux et à la chaux m'ont donné le phénomène d'épaississement, le second dans un temps un peu plus long que le premier. Ces premiers résultats sont conformes à ce qu'on pouvait attendre d'après la théorie exposée. Le phénomène a toujours lieu parce qu'il existe une acidité libre suffisante pour le provoquer.

Les résines naturelles ne peuvent pas, comme la colophane, être éthérifiées directement, mais on peut y arriver par une voie détournée, en opérant en présence d'huile de copal (1). J'ai donc préparé un vernis à la kauri éthérifiée par la glycérine :

Indice d'acidité de la Kauri.....	72
Indice d'acidité de la Kauri après éthérification à la glycérine	0

Avec ce vernis le phénomène d'épaississement n'a plus lieu, ni avec la litharge ni avec le blanc de zinc.

(1) Ch. Coffignier et H. Terrisse. Procédé d'éthérification des gommes à vernis. B. F. 497-851, 1919.

Avec la gomme Congo dont l'acidité est bien plus élevée que celle de la kauri, il n'est même pas nécessaire d'arriver à une acidité nulle :

Indice d'acidité du Congo pyrogéné.....	129
Indice d'acidité du Congo éthérifié.....	12,6

Un vernis préparé avec ce Congo éthérifié ne donne pas le phénomène d'épaississement.

On a donc ainsi un moyen certain de supprimer des phénomènes qui sont souvent très gênants.

ERRATUM

Bulletin n° 12 (décembre 1922), t. **31**, p. 1346, ligne 18 :

Au lieu de : ne libère que les 9/10.
Lire : ne libère que les 1/10.

L'ŒUVRE CHIMIQUE DE PASTEUR

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 22 décembre 1922

Par M. Gabriel BERTRAND

Professeur de Chimie biologique à la Sorbonne, Chef de Service à l'Institut Pasteur.

Mesdames, Messieurs,

Après des livres comme « la Vie de Pasteur » par M. René Vallery-Radot et « l'Histoire d'un Esprit » par Emile Duclaux, deux monuments élevés à la gloire du Maître, il n'est pour ainsi dire plus possible, sans devenir superflu, de traiter de la vie et des travaux de Pasteur.

Néanmoins, devant l'auditoire de la Société chimique de France, réuni pour célébrer le centenaire de celui qui fut trois fois son président, c'est un devoir de rappeler au moins ce qu'il y a d'essentiel dans la partie de l'œuvre de l'illustre savant qui se rapporte à la Chimie.

Je remercie mes Collègues du Conseil de la Société chimique de France de la confiance qu'ils m'ont témoignée et de l'honneur qu'ils m'ont fait en me chargeant de remplir ce pieux devoir.

Louis Pasteur est né à Dôle, le 27 décembre 1822, mais il passa son enfance et fit ses premières études dans la petite ville d'Arbois, où son père exploitait une tannerie.

Les aptitudes de l'enfant ne permirent guère tout d'abord de prévoir les extraordinaires qualités scientifiques que l'on devait rencontrer chez l'homme. Le jeune Pasteur était un élève attentif, consciencieux, mais rangé seulement dans la bonne moyenne. Chose remarquable, ses goûts l'entraînaient plutôt vers les beaux-

arts. On possède de lui une intéressante collection de portraits au crayon dont les uns rappellent certains primitifs, les autres quelques artistes de l'école hollandaise ou de l'école française de 1830. Ces portraits témoignent d'une grande finesse d'observation et sont parfois traités avec un remarquable détail.

Sous l'inspiration avisée du principal du collège d'Arbois, Pasteur fut cependant envoyé à Paris pour préparer son examen d'entrée à l'Ecole normale.

C'est au cours de cette préparation, en allant suivre l'enseignement donné à la Sorbonne par le grand chimiste Jean-Baptiste Dumas, que Pasteur reçut l'étincelle qui devait décider de sa carrière scientifique.

A l'Ecole normale, Pasteur attira l'attention de Balard dont il devint le préparateur. Ce fut pour lui l'occasion de connaître Auguste Laurent qui travaillait dans le même laboratoire. Il en reçut l'idée de sa thèse de doctorat et surtout celle du parti que les recherches chimiques pourraient retirer de l'étude des formes cristallines.

Une fois pourvu de son diplôme de docteur ès sciences, Pasteur se lança sur la voie de là recherche scientifique. Il aborda, pour commencer, une question qui le préoccupait déjà depuis trois ans et qui devait être le point de départ de toutes ses découvertes : c'était la cause de l'isomérie des acides tartriques.

La dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire.

On sait que le vin nouvellement fabriqué abandonne peu à peu sur les parois des tonneaux dans lesquels on le conserve une croûte cristalline qu'on appelle le tartre.

Le grand chimiste suédois Scheele a montré, en 1770, que le tartre est presque entièrement formé par la combinaison de la potasse avec un acide organique qui porte, depuis, le nom d'acide tartrique.

Le tartre et l'acide tartrique ont reçu de nombreux usages et sont devenus l'objet d'une exploitation importante. Certaines fabriques font venir le tartre recueilli dans plusieurs régions de la France, en Italie et même en Autriche, pour en extraire l'acide tartrique.

Or, en 1820, Kestner eut la surprise d'apercevoir, dans sa fabrique de Thann, en Alsace, parmi les gros cristaux transparents d'acide qu'il obtenait d'habitude, des groupes de cristaux

plus réduits, de forme aiguillée que l'on prit d'abord pour de l'acide oxalique. Ces cristaux provenaient, selon toute vraisemblance, d'un tartre originaire de Naples. Ce n'était pas des cristaux d'acide oxalique, mais ceux d'un acide nouveau, d'un acide fort singulier.

Gay-Lussac et Berzélius s'aperçurent, en effet, que cet acide avait exactement la même composition et les mêmes propriétés chimiques que celui retiré ordinairement du tartre. Il était seulement moins soluble. Pour le distinguer, Gay-Lussac proposa de le désigner sous le nom d'acide racémique qui vient du mot latin *racemus*, c'est-à.dire grappe de raisin, et Berzélius sous celui d'acide paratartrique. Lorsqu'on saturait le nouvel acide par la potasse ou d'autres oxydes métalliques, on obtenait des sels absolument comparables à ceux de l'acide tartrique, renfermant la même proportion de métal combiné, le même nombre de molécules d'eau de cristallisation.

L'acide tartrique et l'acide racémique ou paratartrique étaient bien faits pour exciter au plus haut point la curiosité des cristallographes, des physiciens et des chimistes. On ne comprenait pas comment deux substances pouvaient être si voisines sans se ressembler entièrement.

De La Provostaye, en France, examina comparativement les cristaux des acides tartrique et paratartrique, des tartrates et des paratartrates. Il leur trouva, deux à deux, exactement les mêmes faces et les mêmes angles.

Mitscherlich, à Berlin, limita son examen au tartrate et au paratartrate doubles de sodium et d'ammoniac, qui donnent avec une grande facilité de très beaux cristaux, mais il poussa aussi loin que possible la détermination de leurs propriétés. C'est ainsi qu'il chercha comment les solutions des deux sels se comportent vis-à-vis de la lumière polarisée.

Vous vous rappelez probablement que Biot avait découvert, en 1815, qu'un très grand nombre de substances, et principalement de substances d'origine organique, faisaient tourner, soit dans un sens, soit dans un autre, le plan de la lumière polarisée par son passage à travers un système optique convenable.

Mitscherlich reconnut que le tartrate et le paratartrate doubles de sodium et d'ammoniac possèdent la même composition chimique, la même forme cristalline, la même densité, la même double réfraction, etc., mais que le tartrate dissous dans l'eau fait tourner le plan de la lumière polarisée, tandis que le paratartrate est sans action.

La lecture de ce travail, publié à l'Académie des Sciences en 1844, plongea Pasteur dans de profondes méditations. Il lui semblait que quelque chose avait dû échapper jusqu'ici à l'observation; il entrevoyait, sans doute d'une manière encore confuse, qu'un fait de grande importance devait être caché sous cette isomérie mystérieuse des acides du tartre. Aussi fut-ce cette question que Pasteur se mit à étudier aussitôt pourvu de son diplôme de doctorat ès sciences. Son premier soin fut de se fortifier dans l'étude des cristaux. Le moyen qui lui parut le plus simple fut de prendre pour guide un travail un peu étendu des formes cristallines, de répéter toutes les mesures et de comparer ses déterminations avec celles de l'auteur. Il choisit pour cela le travail de de La Provostaye. Il fit cristalliser l'acide tartrique et ses sels et il étudia les formes de leurs cristaux. Or, en procédant à cette étude, son regard perspicace, qui avait autrefois scruté les traits des visages pour en fixer les moindres finesses, aperçut un caractère qui avait échappé au savant physicien. Tous les tartrates que Pasteur étudiait présentaient de petites facettes supplémentaires qui, au lieu de se reproduire par paires et symétriquement, comme cela a eu lieu dans les cristaux réguliers, étaient impaires et donnaient en conséquence à chaque cristal une forme non symétrique. Suivant l'expression proposée par son maître Delafosse, chaque cristal était hémièdre.

Cette particularité de formes des tartrates n'était pas très évidente, et cela se conçoit puisqu'elle n'avait pas encore été aperçue. Sur bien des cristaux, les facettes étaient très petites et seulement visibles à la loupe. Mais lorsque, dans une espèce, le caractère d'hémiédrie était douteux, Pasteur trouvait le moyen de la rendre plus manifeste en recommençant la cristallisation dans des conditions nouvelles.

En outre, Pasteur vit qu'en orientant les cristaux d'une manière convenable, les facettes hémiédriques étaient toujours dans le même sens.

Arrivé à ce point, les souvenirs concernant ce qu'il avait appris snr l'hémiédrie, la polarisation rotatoire et la structure des cristaux affluèrent à son esprit en éveil. Pasteur imagina qu'une corrélation devait exister entre l'hémiédrie des tartrates et leur propriété de dévier le plan de la lumière polarisée. Et, à partir de cette hypothèse, en cherchant à la vérifier, les découvertes se succédèrent pour ainsi dire sans interruption.

Pasteur remarqua d'abord que tous les produits organiques cristallisables dans lesquels Biot avait reconnu l'existence du

pouvoir rotatoire moléculaire possèdent, comme l'acide tartrique et ses sels, des facettes hémiédriques. Il observa ensuite que l'acide paratartrique et les paratartrates qui, je le rappelle, n'ont pas de pouvoir rotatoire, cristallisent avec des formes absolument régulières.

Ainsi, lorsqu'on dissout une substance donnant des cristaux hémiédriques et que l'on fait passer à travers la solution obtenue de la lumière polarisée, par exemple, dans un plan vertical, ce plan subit un mouvement de rotation soit à droite, soit à gauche, suivant la solution. Quand on opère de la même manière avec une substance donnant des cristaux réguliers, symétriques, il n'y a, au contraire, aucune action sur le plan de la lumière polarisée.

* * *

Mais, direz-vous, et les sels de Mitscherlich? C'est précisément la question à laquelle Pasteur avait aussi pensé. A priori, il était possible que Mitscherlich se soit trompé sur un point, que son tartrate ait été hémiédrique, le paratartrate seul ne l'étant pas. Mais il fallait au moins le vérifier.

Pasteur s'empressa de reprendre l'étude des sels doubles du cristallographe de Berlin. Il trouva que le tartrate de sodium et d'ammoniac était hémiédrique, comme tous les tartrates simples dont il avait jusque-là revisé l'étude; mais, chose vraiment étrange et contraire à son attente, le paratartrate était aussi hémiédrique. L'hypothèse séduisante d'une corrélation entre l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire allait-elle donc s'écrouler? Guidé déjà par cet instinct génial qui devait tant lui servir, Pasteur ne se découragea pas; il examina séparément chacun des cristaux qu'il avait isolés et il finit par s'apercevoir que les facettes hémiédriques, qui dans les tartrates avaient toujours le même sens, s'inclinaient dans le paratartrate, tantôt à droite, tantôt à gauche. Pasteur fit immédiatement dissoudre à part des cristaux de paratartrate hémièdres à droite et des cristaux hémièdres à gauche et il observa les solutions dans l'appareil de polarisation. Il vit alors, avec autant de surprise que de bonheur, que les cristaux hémièdres à droite déviaient à droite, que les cristaux hémièdres à gauche déviaient à gauche. Comme Archimède, Pasteur aurait pu s'écrier : « Euréka ». Son émotion fut si forte, qu'il sortit aussitôt du laboratoire et, raconte Vallery-Radot, embrassa le préparateur de physique rencontré dans un corridor.

Revenu à sa table de travail, Pasteur isola de chacun des para-

tartrates, droit et gauche, l'acide qui s'y trouvait combiné au soudium et à l'ammoniac. Il obtint du sel droit un acide à pouvoir rotatoire droit, absolument pareil à l'acide tartrique ordinaire, et du sel gauche un acide à pouvoir rotatoire gauche, ressemblant en tous points au précédent, mais avec des facettes hémiédriques inclinées du côté opposé. Enfin, venant à mêler des solutions un peu concentrées de poids égaux de chacun des deux acides, il constata un dégagement de chaleur, signe de la combinaison des corps mis en présence, et une abondante cristallisation d'acide paratartrique ne tarda pas à se déposer.

La démonstration était complète : il existe non pas un, mais deux acides tartriques actifs, un droit et un gauche. Ces deux acides ont les mêmes propriétés chimiques, physiques et cristallographiques, à cela près que leurs facettes hémiédriques sont inclinées dans un sens opposé. Ils peuvent se combiner, molécule à molécule, et donnent alors un acide moins soluble, de forme régulière, dépourvu de pouvoir rotatoire, mais possédant, à part ces différences, toutes les propriétés des acides actifs. Cet acide tartrique inactif par compensation est l'acide racémique ou paratartrique. Enfin, les sels des acides droit, gauche et racémique offrent des relations analogues à celles des acides dont ils dérivent.

Pasteur a comparé les molécules des acides tartriques droit et gauche à deux corps dépourvus chacun de symétrie, mais qui seraient, l'un par rapport à l'autre, comme la main droite et la main gauche, ou comme un escalier tournant dans un sens à un escalier tournant dans le sens opposé, et il a admis que la déviation du plan de la lumière polarisée par ces molécules était due à leur forme dissymétrique.

* * *

Il était vraisemblable que les faits découverts à propos des acides du tartre n'étaient pas particuliers à ces corps. Nous avons vu que Biot avait reconnu l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire chez un grand nombre de substances d'origine animale ou végétale et, parmi elles, de l'acide malique et de l'asparagine, qui sont en même temps cristallisables. Pasteur a avancé que chacune de ces substances devait aussi exister sous trois formes : une forme droite, une forme gauche et une forme inactive par compensation.

Les recherches qu'il a poursuivies pour vérifier cette assertion, recherches auxquelles il faut joindre celles de Dessaignes, de

Bremer, de Piria et de Piutti, ont démontré qu'il avait entièrement raison.

Toutefois, chez ces substances et leurs dérivés, il n'y a pas toujours le même accord entre la forme cristalline et le pouvoir rotatoire que dans le cas, pour ainsi dire idéal, des acides tartriques; l'hémiédrie des cristaux ne se montre pas toujours liée au manque de symétrie des molécules chimiques. Pasteur s'en était rendu compte et, à la suite de ses longues et belles recherches, il n'avait plus conservé que le principe de corrélation, tel que je vous l'ai défini, entre le pouvoir rotatoire et ce qu'il avait appelé lui-même la dissymétrie moléculaire.

C'est en partant de ce principe, de cette loi, pourrait-on dire, qu'en 1874, les célèbres chimistes Lebel et van t'Hoff sont arrivés à concevoir, à peu près simultanément, le premier en France et le second en Hollande, la théorie dite du carbone asymétrique et à créer cette branche nouvelle de la science que V. Meyer a appelée la stéréochimie. Tous ceux qui s'occupent actuellement de chimie, soit organique, soit biologique ou même minérale, connaissent la valeur explicative de la stéréochimie et les immenses progrès dont nous sommes ainsi redevables à Pasteur, à Lebel et à van t'Hoff.

La dissymétrie moléculaire et la Chimie biologique.

Voyons maintenant par quel chemin, aussi simple qu'admirable, Pasteur a été conduit de l'étude pourtant abstraite des acides du tartre à la chimie des cellules vivantes et aux fermentations.

Tout le monde connaît la quinine. C'est un alcaloïde, c'est-à-dire une substance basique, un peu comme l'ammoniac, que l'on trouve dans l'écorce de quinquina avec d'autres substances analogues, la quinidine, la cinchonine, etc. Tous ces alcaloïdes sont doués du pouvoir rotatoire moléculaire et sont, par conséquent, dissymétriques. On peut les transformer par certains réactifs, comme l'a fait Pasteur, en d'autres substances voisines, dont la quinicine et la cinchonicine, sans faire disparaître ces caractères essentiels.

Pasteur s'est demandé ce qui résulterait de la combinaison des acides tartriques avec ces alcaloïdes, au lieu de potasse, de soude ou d'ammoniac. Ayant réalisé l'expérience successivement avec la quinine, la quinicine, etc., il observa que l'identité de propriétés des sels droits et gauches qui existait dans tous les tartrates métalliques avait complètement disparue : par exemple, les solu-

bilités étaient très différentes, les formes cristallines incompatibles, etc. Quant aux pouvoirs rotatoires, ils persistaient, mais changés de grandeur et parfois même de sens. Bref, il s'était produit des molécules beaucoup plus éloignées les unes des autres que dans le cas des tartrates étudiés jusque-là.

Pasteur a utilisé ces faits comme un nouveau moyen de séparer les composants de l'acide paratartrique. En combinant celui-ci avec de la cinchonicine et en faisant cristalliser, il a vu le tartrate gauche se déposer du premier coup tout à fait pur, tandis que le tartrate droit, beaucoup plus soluble, restait dans l'eau-mère. En prenant la quinicine au lieu de cinchonicine, ce fut, au contraire, le tartrate droit qui se déposa, tandis que le gauche resta dissous.

Pasteur a reconnu, en outre, que les tartrates droit et gauche d'un même alcaloïde peuvent cristalliser avec un nombre différent de molécules d'eau, qu'ils offrent une résistance inégale à l'action décomposante de la chaleur, en un mot, que leurs propriétés chimiques sont inégales comme leurs propriétés physiques. Pasteur a été conduit, par ces résultats expérimentaux, à penser que les actions dues aux substances constitutives de la cellule vivante, substances qui sont le plus souvent dissymétriques, doivent différer de celles qui sont produites dans nos laboratoires par les acides, les alcalis et les autres réactifs à molécules symétriques; et, inversement, que les deux isomères, droit et gauche d'une même substance, doivent se combiner et réagir différemment quand ils entrent en rapport avec l'organisme.

De multiples observations ont vérifié dans la suite cette manière de voir.

J'ai rappelé, d'après Pasteur, qu'il doit exister plusieurs asparagines. Celle que l'on extrait habituellement des germes de plantes dévie à gauche et ne possède presque aucune saveur; celle que Piutti a retirée des eaux-mères d'une préparation industrielle, en 1886, dévie à droite et offre, contrairement à la précédente, une saveur nettement sucrée. Pasteur a interprété ce phénomène en supposant que les deux asparagines se combinent d'une manière différente avec les substances dissymétriques de la cellule nerveuse.

Depuis le cas des asparagines, on en a découvert bien d'autres analogues, dont quelques-uns ont même un intérêt pratique. On a constaté, par exemple, que l'adrénaline de synthèse, du type de l'acide racémique, contracte beaucoup moins énergiquement les vaisseaux sanguins que l'adrénaline des glandes surrénales, à

pouvoir rotatoire gauche. On est parvenu, précisément à l'aide de la seconde méthode de Pasteur, à séparer les deux composants, et, depuis, il est possible d'offrir aux chirurgiens un médicament artificiel identique au médicament naturel.

* * *

Un des problèmes qui ont le plus préoccupé Pasteur, à la suite des recherches dont je viens de vous esquisser l'histoire, a été le mode de formation des substances dissymétriques dans le corps des plantes et des animaux. Selon lui, il n'y a pas de raison pour que de telles molécules prennent naissance dans l'intimité des cellules vivantes si, au moment où les atomes ou groupes d'atomes s'assemblent, une cause, elle-même dissymétrique, n'intervient pas pour en diriger l'orientation. Réfléchissant alors à cette circonstance que l'albumine et la plupart des substances fondamentales du protoplasma sont dissymétriques, Pasteur fut naturellement porté à entreprendre des expériences sur les transformations que peuvent subir les tartrates droits et gauches des bases dissymétriques. Il découvrit alors que la chaleur transforme chacun des acides tartriques actifs liés préalablement à la cinchonine ou à la cinchonicine, en acide racémique, c'est-à-dire, d'après ce que nous savons, la moitié de l'acide droit en acide gauche et, inversement, la moitié de l'acide gauche en acide droit.

Cette curieuse transformation a pris dans la suite le nom de racémisation. On la réalise couramment aujourd'hui dans les laboratoires, soit avec intention quand on veut passer d'un isomère actif à son antopode optique, soit fatalement quand on prépare par voie de synthèse un composé où se trouve un groupement dissymétrique.

Reste à savoir si, dans les cellules vivantes, les substances douées du pouvoir rotatoire sont produites d'emblée ou si elles résultent de la destruction unilatérale de combinaisons racémiques. Cette importante question, soulevée par les travaux de Pasteur, est encore à résoudre.

* * *

La chaleur ne s'est pas bornée, dans l'expérience de Pasteur sur l'acide tartrique, à produire la racémisation; elle a transformé ensuite une partie de l'acide racémique en un nouvel acide,

isomère des précédents, mais inactif sur le plan de la lumière polarisée et, cette fois, indédoublable.

Pour comprendre l'existence de ce quatrième acide tartrique, Pasteur imaginait qu'il avait affaire à une molécule en quelque sorte détordue, tandis que celles des acides actifs étaient tordues, l'une dans un sens et l'autre dans le sens opposé. La comparaison aurait été plus exacte si Pasteur avait considéré la molécule de son nouvel acide tordue à la manière des vrilles de la Bryone, à moitié dans un sens et à moitié dans l'autre. Comme vous savez, la théorie de Lebel et de van t'Hoff a permis d'expliquer la structure de tous les acides tartriques et d'assurer que, dans le cas des substances dissymétriques, s'il existe normalement de chacune d'elles les deux formes droite et gauche et la possibilité de leur combinaison racémique, il n'y a de forme inactive indédoublable que plus rarement, à la condition de rencontrer dans la molécule même deux moitiés séparément dissymétriques, mais associées symétriquement l'une par rapport à l'autre. Cette structure, très particulière, est réalisée, non seulement dans le quatrième acide de Pasteur, mais, comme on l'a reconnu plus tard, dans l'érythrite, la dulcite, l'inosite, et d'autres substances d'origine végétale ou animale.

* * *

En poursuivant ses recherches sur les acides tartriques et guidé par la supposition que la structure moléculaire dissymétrique devait jouer un rôle dans le fonctionnement physiologique des cellules, Pasteur a cherché comment une moisissure, qui s'était développée spontanément à la surface d'une solution d'acide tartrique en le faisant disparaître (c'était probablement le Penicillium glaucum), se comporterait si on lui donnait de l'acide racémique comme aliment. Le résultat fut instructif : l'acide droit, consommé par la moisissure à peu près comme s'il avait été seul, disparut rapidement, tandis que l'acide gauche résista assez pour qu'il devint ensuite possible de l'extraire à l'état de pureté complète.

Cette remarquable expérience a fourni aux chimistes un troisième moyen de dédoubler les corps organiques chez lesquels il y a lieu de supposer une constitution moléculaire analogue à celle de l'acide racémique et elle a permis de résoudre quelques problèmes à la solution desquels les autres moyens s'étaient montrés insuffisants.

Pasteur, notamment, avait vu que l'alcool amylique de fermentation était un mélange duquel il avait déjà pu séparer un liquide

doué de pouvoir rotatoire (gauche) et un autre qui en était dépourvu. Si le principe de corrélation entre la dissymétrie moléculaire et l'action sur le plan de la lumière polarisée est exact, il doit être indépendant de l'état physique et s'appliquer aussi bien aux corps liquides qu'aux corps cristallisables. En essayant la méthode de séparation par les moisissures, Lebel a vérifié, en 1878, que le principe de Pasteur est général, car l'alcool amylique inactif a laissé un résidu dont le pouvoir rotatoire était inverse de celui de l'alcool actif déjà signalé.

Mais l'intérêt de l'expérience réalisée par Pasteur avec la moisissure et l'acide racémique a été surtout de démontrer, ce que les expériences précédentes avaient seulement laissé entrevoir, que la dissymétrie moléculaire intervient dans les phénomènes chimiques de la vie, qu'il faut désormais tenir compte de son influence dans les considérations et les études physiologiques.

Les fermentations.

Armé d'un tel acquis expérimental et de conceptions si fécondes, Pasteur était prêt à aborder avec succès l'étude des fermentations.

On était très mal fixé à cette époque sur la nature et sur la cause de ces phénomènes. Ce que l'on connaissait de plus précis était relatif à la transformation des liquides sucrés, tels que le jus de raisin, le jus de pommes, etc., en boissons alcooliques, c'est-à-dire à ce que l'on appelait la fermentation vineuse ou fermentation alcoolique.

Cette fermentation avait donné lieu déjà à bien des expériences et des observations. Celles de van Helmont, de Becher et surtout de Lavoisier avaient à peu près établi que la fermentation alcoolique résulte de la décomposition du sucre en gaz carbonique et en alcool, d'après le schéma que nous pouvons écrire aujourd'hui :

$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O$$

On était moins bien fixé sur la cause : on savait seulement que les jus de fruits fermentent d'eux-mêmes tandis qu'il faut ajouter au moût de bière ou à l'eau sucrée un peu de levure, retirée d'une fermentation antérieure. Cette addition suffisait, comme on peut lire dans le *Traité de Chimie* de Lavoisier, pour donner le premier mouvement à la fermentation; celle-ci continue ensuite d'elle-même jusqu'à la fin.

Quant à ce que pouvait être la levure et à expliquer comment elle agit, on était dans la plus grande incertitude. Cagniard de Latour, étudiant en 1835 la levure au microscope, après Leuwenhoek et Fabroni, aperçut qu'elle est formée de petits globules susceptibles de se reproduire par bourgeonnement, et il avança que c'est très probablement par quelque effet de sa végétation qu'elle convertit les jus sucrés en liqueurs spiritueuses. La même année, en Allemagne, Schwann émit une opinion analogue et ajouta que si les jus sucrés fermentent, c'est parce que l'air leur apporte les germes indispensables. Mais, loin d'être examinées avec intérêt, ces opinions basées sur des observations insuffisantes ou des expériences de réussite incertaine, étaient fortement combattues.

Berzélius rangeait les fermentations dans les réactions de contact, dues à une force catalytique, et il considérait la levure comme un simple précipité chimique; ce précipité, produit au cours de la fermentation, pouvant prendre, comme beaucoup d'autres, la forme de petites boules et se grouper, soit en amas, soit en chaînettes.

Liebig estimait de son côté que c'était un recul de faire intervenir des cellules vivantes dans un phénomène où la chimie seule était capable d'apporter la lumière. C'était aussi une erreur, car, ajoutait-il, le sucre ne subit pas seulement la fermentation alcoolique, il peut fermenter en donnant de l'acide lactique, ou de l'acide butyrique, etc., et, dans aucune de ces dernières fermentations on n'aperçoit la moindre levure. Acceptant, d'autre part, une interprétation déjà proposée par Stahl, Liebig voyait dans les fermentations une sorte d'ébranlement communiqué au sucre par une substance organique en voie de décomposition. La présence constante de la levure dans le cas de la fermentation alcoolique n'était pas pour l'embarrasser. Si la levure est vivante, raisonnait-il, elle doit nécessairement mourir; elle intervient alors du fait de sa décomposition.

C'est à Lille, où il avait été nommé professeur et doyen de la Faculté des Sciences, que Pasteur s'attaqua au difficile problème des fermentations.

Un distillateur, qui avait éprouvé de graves mécomptes dans sa fabrication d'alcool de betteraves, vint demander conseil au doyen. Celui-ci, heureux de l'occasion qui se présentait de rendre service et d'étudier des phénomènes sur lesquels il avait déjà beaucoup réfléchi, se mit aussitôt au travail.

Les données du problème à résoudre étaient les suivantes : au lieu de se décomposer exclusivement en gaz carbonique et en

alcool, comme le voulait la théorie de Lavoisier, le jus de betteraves engendrait en même temps des proportions variables d'acide lactique; le rendement en alcool s'en trouvait amoindri. Quelle était la cause de cette perturbation et pouvait-on la faire disparaître?

Pasteur examina comparativement les fermentations régulières et celles qui livraient de l'acide lactique, essaya de se rendre maître des phénomènes, entreprit toutes sortes d'expériences. Il éprouva de nombreux échecs, mais, peu à peu, avec l'attention réfléchie et le regard pénétrant qui avaient distingué des facettes hémiédriques sur des cristaux où personne n'avait rien vu, Pasteur découvrit la clef du mystère.

En examinant les liquides en fermentation au microscope, il constata que, lorsque la fermentation était normale, les globules de levure étaient à peu près ronds, de la même forme et de la même grandeur, mais que, lorsque la fermentation devenait lactique, il y avait d'autres globules, de forme allongée et beaucoup plus petits.

Dans ces conditions, ou bien la levure alcoolique se transformait, ou bien elle était accompagnée d'une nouvelle espèce, seule responsable de la production de l'acide lactique, et que, ni Liebig, ni aucun autre observateur n'avaient su reconnaitre.

Pasteur sentit qu'il y avait là un argument décisif contre les théories trop exclusivement physico-chimiques qui régnaient alors. Mais, pour lui donner toute sa valeur, il fallait s'assurer de l'action du nouveau ferment sur le sucre, déterminer ses caractères et ses conditions de développement. Pasteur s'appliqua donc à résoudre le problème devenu fondamental de la fermentation lactique.

Quand on ajoute à de l'eau du sucre, de la craie, plus une matière organique azotée, telle que du fromage blanc, du gluten, des membranes animales, etc., le sucre se transforme en acide lactique. C'était le moyen alors employé pour préparer cet acide. La matière azotée se modifie en même temps; elle ne se putréfie pas, mais elle se désagrège peu à peu et forme avec l'excès de craie non dissous par l'acide un magma confus, difficile à étudier au microscope. En regardant avec attention cette fermentation, Pasteur reconnut néanmoins des cas où le dépôt était recouvert de légères taches grisâtres. Il eut l'heureuse idée de transporter une parcelle de ces taches dans un liquide nutritif parfaitement limpide, de façon, si elle était vivante, à la faire développer et à pouvoir l'examiner sans être gêné par les débris de la matière organique. Après de nombreux essais, son

expérience réussit parfaitement. Il put ainsi reconnaître que la substance des taches est composée de globules ou d'articles beaucoup plus petits que ceux de la levure alcoolique. Délayée dans l'eau sucrée, pure, ces petits globules l'acidifient progressivement, mais avec lenteur, parce que l'acidité gêne beaucoup leur action sur le sucre. Si l'on fait intervenir la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation est accélérée et devient totale. Lorsque, d'autre part, on ajoute une matière azotée nutritive, les globules se développent et on en recueille des quantités qui n'ont de limites que dans le poids du sucre et de la matière azotée. La dessiccation et la température de l'eau bouillante s'opposent à leur action. Enfin, il en faut très peu pour transformer un poids considérable de sucre.

Dès lors, Pasteur considère cette substance, ce ferment lactique, comme un être organisé et la fermentation particulière dans laquelle on le rencontre comme un acte corrélatif de la vie qui l'anime.

Le mémoire dans lequel est décrit cette découverte marque le début de la microbiologie que Pasteur venait ainsi de créer; il en est, en même temps, comme le programme ou la vue en raccourci, tant il contient de faits et d'aperçus nouveaux et essentiels.

Pasteur pose déjà en principe dans ce mémoire que la pureté d'un ferment, son homogénéité, son développement libre, sans aucune gêne, à l'aide d'une nourriture appropriée à sa nature individuelle, est l'une des conditions principales des bonnes fermentations. Il y montre aussi que la réaction et la composition chimique des milieux ont une grande part dans le développement prédominant de telle ou telle espèce de ferment. Ainsi la levure supporte les milieux sucrés acides; le ferment lactique, gêné par l'acidité, préfère les milieux sucrés neutres. Une légère acidité protège donc la fermentation alcoolique contre les pertes dues à l'ingérence du ferment lactique; inversement, si l'on veut assurer le développement de celui-ci, on doit ajouter de la craie.

Pasteur nous fait assister aussi à la lutte pour l'existence de plusieurs espèces de lerments contenus dans le même milieu. Enfin, il ébauche la notion des antiseptiques en utilisant le jus d'oignon pour empoisonner la levure à l'exclusion du ferment lactique.

La publication de ce remarquable mémoire fut bientôt suivie de plusieurs autres, qui en devinrent le véritable complément.

* * *

Ces nouvelles publications, dont l'objet était la fermentation alcoolique, ruinèrent d'une manière définitive les théories qui ne tenaient pas compte de la levure et, d'une manière plus générale, des ferments ou ne leur attribuaient de rôle qu'après leur mort, au moment de leur décomposition. A l'encontre de ces théories, d'après lesquelles les ferments ne prennent rien à la matière fermentescible. Pasteur montra que la levure emprunte quelque chose au sucre, que celui-ci est pour elle un véritable aliment.

Sa démonstration repose sur des expériences faciles à reproduire. On prend deux quantités égales de levure fraîche lavée, on place l'une à l'étuve et on détermine le poids sec; ce poids est toujours moins élevé que celui de l'autre portion, séchée aussi à l'étuve, mais recueillie seulement après qu'elle a épuisé son action sur un liquide sucré. La différence des poids représente la quantité de cellules de levure qui s'est organisée en produisant, ainsi que Pasteur l'a démontré par de nombreuses analyses, de la cellulose, des matières grasses, etc., aux dépens d'une partie du sucre.

On sait que toutes les cellules vivantes renferment des matières azotées. Le sucre ne peut donc satisfaire à lui seul aux besoins alimentaires de la levure ; il doit être accompagné de substances contenant de l'azote. Pasteur a découvert ce fait important qu'il suffit pour cela de sels ammoniacaux. De sorte que, non seulement la levure ne se décompose pas au cours de la fermentation en libérant de l'ammoniac, comme le soutenaient Liebig et Döbereiner, mais qu'elle peut se nourrir de celui-ci, quand elle en trouve dans le liquide de culture, à côté du sucre.

Pasteur imagine alors une expérience assez hardie, mais dont le résultat devait avoir une valeur démonstrative incomparable; c'est la culture de la levure dans un liquide nutritif ne contenant pas de substance organique azotée dont la précipitation pourrait suivant la théorie de Berzélius, produire les globules de levure, ou dont la décomposition serait, suivant celle de Liebig, la cause de la fermentation du sucre. Pasteur réussit cette expérience difficile en prenant de l'eau additionnée de sucre, de sels minéraux tirés de la levure et d'un peu de tartrate d'ammoniac.

Dans ce milieu spécial, la levure se développe beaucoup moins aisément que dans les jus sucrés ou le moût de bière, mais elle y arrive tout de même, produit de la matière organique, engendre

de nouvelles cellules et transforme le sucre en gaz carbonique et en alcool.

Avec de tels résultats, Pasteur pouvait soutenir en toute tranquillité que « la fermentation alcoolique est un acte corrélatif de la vie, de l'organisation des globules, non de la mort ou de la putréfaction de ces globules, pas plus qu'elle n'apparaît comme un phénomène de contact où la transformation du sucre s'accomplirait en présence du ferment sans rien lui donner, ni rien lui prendre ».

En essayant d'établir, à l'aide d'analyses méticuleuses effectuées avec des méthodes nouvelles, les relations pondérales qui lient l'accroissement des cellules à la transformation du sucre, Pasteur a vu que l'équation de la fermentation alcoolique était beaucoup plus compliquée qu'on le croyait d'après les recherches antérieures. Non seulement la levure édifie diverses matières organiques aux dépens du sucre, mais elle fournit toujours, à côté des deux produits principaux de la fermentation, une certaine quantité de glycérine et d'acide succinique. Les proportions de chacune de ces substances, alors inattendues, varient suivant les conditions de la fermentation et l'on sait très bien aujourd'hui diriger celle-ci de manière à obtenir des rendements plus élevés, soit en levure, soit en alcool, soit même en glycérine.

* * *

Lorsque le sucre a donné de l'alcool, celui-ci peut subir à son tour une fermentation. Pasteur a découvert à la surface du vin qui se transforme en vinaigre un organisme microscopique, le mycoderma aceti, qui attaque l'alcool en fixant sur lui l'oxygène de l'air, et le transforme en aldéhyde, puis en acide acétique, suivant les équations :

$$(1) \quad CH^3\text{-}CH^2.OH + O = CH^3\text{-}CHO + H^2O$$

et

$$(2) \quad CH^3\text{-}CHO + O = CH^3\text{-}CO.OH$$

Comme dans le cas de la levure et, plus tard, du ferment lactique, Pasteur a cultivé le mycoderme à l'état pur, dans un milieu artificiel ; il a pu établir ainsi avec précision son rôle nécessaire dans la fermentation acétique et sa propriété oxydante vis-à-vis de l'alcool.

Ce travail lui a permis de remporter une nouvelle et décisive victoire sur Liebig qui, malgré sa science et son talent, s'entêtait

à nier le rôle des êtres organisés dans les fermentations parce qu'il n'avait pas pu les apercevoir. Ce travail a permis aussi à Pasteur de fournir aux fabricants de vinaigre un moyen infaillible de régler et de réussir leurs opérations.

* * *

Pasteur était un observateur minutieux, auquel n'échappait aucun détail de laboratoire, et lorsqu'un fait quelconque, dont il n'avait pas l'explication, apparaissait au cours de ses expériences, il le notait avec soin et l'étudiait à son tour. Il a dû à cette discipline une partie de ses découvertes et, parmi elles, celle du curieux ferment butyrique dont je vais vous dire quelques mots.

Grâce à ses procédés de séparation et de culture pure des ferments en milieux nutritifs appropriés, Pasteur était parvenu à reconnaître que la levure produit la fermentation alcoolique sans acide lactique, que le ferment lactique donne de l'acide lactique sans alcool. Mais, au début de ses expériences de fermentation, Pasteur avait obtenu des quantités variables d'acide butyrique lorsque le ferment lactique agissait sur le sucre. Il devait probablement exister un autre ferment, un ferment butyrique. En le cherchant, Pasteur ne tarda pas à l'isoler.

Il éprouva alors une double surprise. D'abord, ce nouveau ferment était doué dans les liquides d'une grande mobilité. Ayant la forme de petits bâtonnets, isolés ou réunis en chaînes de deux ou d'un plus grand nombre d'individus, il s'avance en glissant ou en ondulant, parfois se balance ou fait la pirouette avec une grande élégance. A une époque où le mouvement était considéré comme un caractère propre aux animaux, Pasteur rangea le ferment butyripue parmi les infusoires. Il venait, à la vérité, et comme il s'en est rendu compte plus tard, de découvrir le mouvement chez les bactéries qui, vous le savez, sont classées parmi les plantes. Le second caractère du nouveau ferment était encore plus remarquable; c'était non seulement de vivre et de se multiplier sans avoir besoin de la plus petite quantité d'air ou d'oxygène libre, mais d'être paralysé, puis tué par le contact de ce gaz.

Pasteur a été mis sur la voie de cette découverte en examinant au microscope une goutte du liquide en fermentation entre deux lames de verre; tandis que les bâtonnets situés au centre se déplaçaient avec agilité, ceux qui étaient près du bord ne tardaient pas à devenir immobiles. Pasteur imagina, malgré l'énormité de l'interprétation, que ce devait être le contact de l'oxygène qui

intervenait. Les ingénieuses expériences qu'il institua pour contrôler son hypothèse lui donnèrent alors complètement raison.

Ainsi, il existait deux sortes de vie : la première, la plus répandue, commune aux animaux, aux plantes supérieures et au mycoderme du vinaigre, a besoin d'oxygène libre, atmosphérique ou dissous; la seconde, dont Pasteur venait de faire la découverte avec le ferment butyrique, se passe d'oxygène libre ou même le fuit. L'illustre savant a plus tard appelé ces deux sortes de vie : l'aérobiose et l'anaérobiose. Dans la seconde, l'oxygène indispensable à la formation des tissus est puisé dans l'eau ou dans les combinaisons oxygénées du milieu nutritif.

L'aérobiose et l'anaérobiose sont des types extrêmes, mais non exclusifs. Pasteur a démontré que certains organismes sont d'une telle souplesse physiologique, qu'ils peuvent, suivant les circonstances, vivre en aérobiose ou en anaérobiose. C'est ce qui arrive, par exemple, avec la levure. Ce végétal microscopique peut se développer dans un liquide nutritif convenable en l'absence complète d'oxygène ou d'air. Il se forme peu de levure dans ce cas et il disparaît comparativement une grande quantité de sucre, 80 à 90 parties et même davantage pour une de levure. Si l'expérience est faite au contact de l'air, dans un liquide en couche mince et de grande surface, la levure vit à peu près à la façon du Penicillium sur l'acide tartrique, elle absorbe de l'oxygène et se développe énergiquement, mais son caractère de ferment alcoolique tend alors à disparaître. On ne trouve, en effet, que de 4 à 10 parties de sucre transformé pour une de levure produite. Sans insister davantage sur ces résultats qui, soit dit en passant, servent de guide aux distillateurs et aux fabricants de levure, on se rend compte de leur importance dans l'interprétation des phénomènes chimiques de la vie.

On ne peut laisser la fermentation butyrique sans se demander comment les petits bâtonnets qui la provoquent réussissent à se maintenir et même à prospérer dans les conditions naturelles, puisque l'air est présent partout. Pasteur s'est aussi posé cette question et voici comment il y a répondu. Le ferment butyrique peut se développer dans un liquide quand il s'y trouve en même temps que d'autres espèces ayant besoin d'oxygène libre. Celles-ci absorbent d'abord le gaz contenu dans la masse du liquide, puis se portent vers la surface, où elles s'emparent de l'oxygène de l'air au fur et à mesure qu'il se dissout; élles constituent ainsi une véritable barrière à l'abri de laquelle se tient le ferment butyrique.

* * *

En réfléchissant aux espèces de ferments qu'il avait déjà rencontrées et qui en faisaient supposer beaucoup d'autres, à la possibilité d'existence de plusieurs de ces espèces dans un même milieu qu'elles attaquent à la fois ou successivement, Pasteur avait eu l'idée que certains microorganismes devaient être la cause des altérations, ou, comme disent les vignerons dans leur langage imagé, des « maladies » auxquelles le vin est sujet et qui deviennent parfois un véritable désastre pour le commerce de ce liquide.

Pasteur examina un grand nombre de vins malades, les uns devenus acides ou amers, les autres tournés ou filants, et il pu constater qu'il y avait vraiment autant d'espèces de ferments que de maladies du vin. Il imagina alors de paralyser en bloc ces espèces nuisibles. Après une étude systématique du problème, il eut la satisfaction de voir qu'en raison de l'acidité du liquide, agissant comme antiseptique, il était possible d'obtenir le résultat attendu en portant le vin à une température modérée, à l'abri de l'air. Loin de nuire au vin, comme pourrait le faire un chauffage inconsidéré, cette opération développe plutôt les qualités dues au vieillissement. Pasteur a reconnu, par des recherches délicates, que les principales transformations chimiques du vin qui vieillit résultent d'une oxydation. Si cette oxydation est limitée, dans une bouteille presque pleine, la qualité du vin augmente; si elle est poussée trop loin, le vin se décolore et perd son parfum.

Le chauffage rationnel du vin, si utile pour le transport aux colonies, a été l'origine du procédé de conservation connu aujourd'hui sous le nom de pasteurisation, dont l'emploi s'est principalement étendu au lait.

* * *

La bière est une boisson plus commune que le vin, mais aussi d'une grande importance ; moins riche en alcool et moins acide, elle est plus difficile à conserver. Pasteur a donné la preuve que les maladies de la bière sont dues à des microorganismes étrangers à ceux d'une bonne fermentation, que le seul moyen d'obtenir de la bière saine et inaltérable était de la préparer avec de la levure pure, c'est-à-dire exempte de germes de maladies, puis de la loger dans des tonneaux propres, bien débarrassés de ces germes.

Si les liquides sucrés, le vin, la bière et les substances organiques de toutes sortes subissent habituellement l'attaque des ferments, c'est, comme Pasteur en a fourni la démonstration définitive au cours de ses recherches célèbres sur la prétendue génération spontanée, que les germes de ces ferments sont extraordinairement répandus dans l'air, dans la terre et dans les eaux. Mais leur rôle n'est pas toujours nuisible ou indifférent.

* * *

Les expériences de Pasteur ont démontré que la combustion lente des matières organiques mortes est à peine sensible lorsque l'air est pur des germes des organismes inférieurs ; qu'elle devient, au contraire, rapide, considérable, quand les matières organiques peuvent être atteintes par les moisissures et les bactéries. De multiples transformations, les unes anaérobiques, les autres aérobiques, s'accomplissent alors. Grâce à elles, les molécules organiques complexes se simplifient peu à peu et retournent finalement, sous forme d'eau, de gaz et de sels minéraux, dans le grand réservoir commun d'où la Vie les avait momentanément fait sortir.

Si donc, après la mort, les substances organiques du corps des animaux et des plantes ne subissaient que l'action de l'air et de l'eau, même favorisée par celle de la température et de la lumière, elles disparaîtraient avec une si grande lenteur que la surface de la terre serait depuis longtemps encombrée; la provision de carbone contenue dans l'atmosphère primitive serait immobilisée dans tous ces cadavres et la Vie devenue impossible, ou bien il faudrait concevoir des espèces et des conditions d'existence tout à fait différentes de celles que nous connaissons aujourd'hui.

* * *

J'ai essayé, Mesdames et Messieurs, de vous donner, dans le court laps de cette conférence, un aperçu aussi exact que possible des travaux réalisés par Pasteur dans les domaines de la dissymétrie moléculaire, des fermentations et des phénomènes chimiques de la Vie.

Ces travaux étonnent, autant par l'étendue du labeur qu'ils représentent que par le nombre et l'importance des résultats qu'ils ont permis d'atteindre. Pour les réaliser, Pasteur alliait des qualités maîtresses : un désir ardent de connaître la vérité scienti-

fiquo et une activité infatigable dans le travail. Ensuite, et c'est ce qui explique l'incomparable série de ses succès, Pasteur était doué d'une grande puissance d'observation, d'un jugement sûr et rapide, d'une sorte d'instinct d'orientation dans la recherche absolument génial. Quand la chance le favorisait, il en profitait dans toute la mesure possible (1); quand, au contraire, il rencontrait un obstacle, il l'écartait ou le contournait avec une extraordinaire habileté et retrouvait sa route. C'est un émerveillement de suivre ce grand découvreur à travers toutes les péripéties de ses recherches et de voir comment il a toujours réussi à se diriger dans la seule voie qui conduit au progrès et à la vérité. On ne peut s'empêcher d'admettre que Pasteur avait devant lui, pour le guider, le flambeau du génie.

La partie de l'œuvre dont je viens de vous entretenir a eu comme suite naturelle les travaux que Pasteur a consacrés aux actions exercées par les ferments, non plus sur les matières organiques tirées des animaux et des plantes, mais sur les organismes vivants eux-mêmes, dans le corps desquels ils parviennent trop souvent à pénétrer.

Je n'ai pas à décrire cette partie de l'œuvre à laquelle Pasteur a dû le principal de sa notoriété dans le monde. Elle a d'ailleurs été exposée à plusieurs reprises et, notamment, dans l'Agenda du chimiste de 1896, par son illustre collaborateur M. le Dr Roux. On vient de réimprimer ce court et magistral exposé, qui était devenu introuvable; vous y pourrez voir comment Pasteur est logiquement passé de l'étude des fermentations à celle des maladies infectieuses, comment il a été conduit à diriger son activité vers les maladies des vers à soie, le charbon et la septicémie, la fièvre puerpérale et la furonculose, le choléra des poules, le rouget du porc, la rage, etc.; vous y pourrez lire, enfin, la génèse des nouvelles découvertes que Pasteur a réalisées de l'atténuation des virus, de la production des toxines, de la vaccination anticharbonneuse, de la prophylaxie de la rage, pour ne citer que les principales.

(1) Une des chances les plus remarquables dont ait profité Pasteur est d'avoir entrepris l'étude du racémate double de sodium et d'ammoniac en une saison où la température était inférieure à + 27°,2. C'est seulement, en effet, au-dessous de cette température limite que se produit la séparation des deux composants actifs; au-dessus, il ne cristallise que du racémate inactif et non hémièdre. On peut se demander ce que serait devenue la carrière scientifique de Pasteur s'il avait effectué sa recherche durant l'été, lorsque la température dépassait la limite de + 27°,2.

Les travaux de Pasteur dans le domaine de la pathologie ne sont ni moins étendus, ni moins importants que ceux réalisés dans le domaine de la chimie et dans celui des fermentations; ils présentent les mêmes qualités, les mêmes caractères, et constituent avec eux un ensemble d'une unité véritablement admirable : les expériences, les découvertes, les aperçus théoriques s'y enchaînent sans interruption, de la manière la plus simple et la plus rationnelle. On peut dire avec raison que c'est en partant de l'observation, en apparence insignifiante, de l'existence des facettes hémiédriques sur les cristaux de tartrates, fait indiscutable de l'ordre matériel, que Pasteur est parvenu, progressivement, à l'aide d'une technique impeccable et d'une logique rigoureuse dont il avait pris l'habitude dans le laboratoire de chimie, à juguler, sans même le voir, l'agent mystérieux et toujours inconnu de la rage.

Par les découvertes dont il a illustré la première partie de sa carrière scientifique, Pasteur s'est placé à côté des plus grands novateurs de la chimie générale et de la chimie biologique; même s'il n'avait pu accomplir son œuvre médicale, il aurait encore mérité l'admiration et la reconnaissance universelle.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. LOVE, laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.

Mlle Simone SÉRIS, licenciée ès sciences, 11, rue Saint-Florentin, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Jean GOBY, de la maison Tombarel.

M. LERAY, chez M. Mercier, boulevard de la Gare, à Ballancourt (Seine-et-Oise).

M. Jean ERBA, ingénieur chimiste, 67, rue Pasteur, à Lyon.

M. le Dr J. J. B. DEUSS, laboratoire pour le thé, à Buitenzorg (Java).

Est proposé pour être membre résidant :

M. BOULANGER, chef des travaux à la Faculté des Sciences, 26, rue Friant, Paris, présenté par MM. G. URBAIN et R. MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. RENAUD, boulevard de la Gare, à Ballancourt;

M. CORTAT, chez M. Séré, boulevard de la Gare, à Ballancourt;

présentés par MM. CORNUBERT et AUBRY.

M. Fernand DUSSOL, ingénieur chimiste et ingénieur électrochimiste, 24, avenue des Minimes, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et GIRAN.

M. MAILLET, ingénieur chimiste aux établissements POULENC, 13, avenue des Chalets, à Ghoisy-le-Roi, présenté par MM. C. POULENC et E. FOURNEAU.

Mlle Marcelle REYNAUD, cité Berliet, Villa 2, à Villeurbanne (Rhône);

M. BOURGUIGNON, 49, rue Nationale, à Saint-Fons (Rhône);

M. CLOUZEAU, 229, avenue Félix Faure, à Lyon;

M. Louis DISPOT, 54, cours Charlemagne, à Lyon;

M. Pierre DELMAS, chez Mme Provent, 86, quai de la Charité, à Lyon;

M. E. FAU-CHERMETTE, 13, rue Suchet, à Lyon;

M. Pierre PLANE, Les Clochettes, à Saint-Fons (Rhône);

M. THINAT, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère);

M. Georges VAGNON, 26, place Bellecour, à Lyon;

chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône, présentés par MM. GRILLET et FOURNEAU.

Mlle Germaine CAUQUIL, ingénieur chimiste, licenciée ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, présentée par MM. GODCHOT et GAY.

Un pli cacheté (n° 331) a été déposé par MM. G. BLANC et LAUTIER fils à la date du 17 décembre 1922.

Un pli cacheté (n° 332) a été déposé par M. MALVEZIN à la date du 20 décembre 1922.

M. Ch. MOUREU présente à la Société les *Comptes rendus de la troisième Conférence internationale de la Chimie.*

Sur les irido-dichloro-dioxalates cis et trans. Dédoublement optique du sel de potassium cis.

M. DELÉPINE expose qu'ayant à se servir de l'irido-dichloro-dioxalate de potassium $IrCl^2(C^2O^4)K^3$ dont MM. Vèzes et Duffour ont donné la préparation (action de $C^2O^4K^2$ sur $IrCl^6K^3$), il a dû approfondir l'étude de ce sel complexe.

En effet, d'après la théorie de Werner, les deux atomes de chlore peuvent s'y trouver contigus en *cis*, ou au contraire, sur deux sommets opposés, en *trans*. La préparation ne renseigne guère sur la constitution du composé obtenu, mais si l'on consi-

dère que la combinaison *cis* existe sous deux formes spéculaires, on possède un moyen de décider si le sel de MM. Vèzes et Duffour est le *cis* ou le *trans*.

L'expérience montre qu'il est dédoublable par l'intermédiaire de ses sels de strychnine, en sel droit et en sel gauche. C'est donc le dérivé *cis*. M. Delépine s'est alors préoccupé d'obtenir l'autre isomère. Celui-ci se forme toujours dans la réaction même de la préparation, en quantité appréciable, en même temps qu'un corps amorphe $Ir^3Cl^4(C^2O^4)^6K^7$. En outre, on peut isomériser le dérivé *cis* en dérivé *trans* et vice-versa. Le dérivé *trans* n'a pas été dédoublé par la strychnine, en conformité avec sa structure symétrique.

Ces transformations sont toutes relativement lentes; elles se font à 130° (à l'autoclave).

Elles démontrent que, si résistants qu'ils soient, les complexes de l'iridium sont assujettis à des transpositions moléculaires, dont il faudra se méfier avant de tirer des conclusions fermes sur leurs constitutions. La plupart du temps ce seront des propriétés spéciales, comme les dédoublements ou les syncristallisations, qui diront le dernier mot.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 12 JANVIER 1923

Présidence de M. Blaise, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Boulanger, chef des travaux à la Faculté des Sciences, 26, rue Friant, Paris, présenté par MM. G. Urbain et M. Marquis.

Sont nommés membres non résidants :

M. Renaud, boulevard de la Gare, à Ballancourt.

M. Cortat, chez M. Séré, boulevard de la Gare, à Ballancourt,

M. Fernand Dussol, ingénieur chimiste et ingénieur électrochimiste, 24, avenue des Minimes, à Toulouse.

M. Maillet, ingénieur chimiste aux établissements Poulenc, 13, avenue des Chalets, à Choisy-le-Roi, présenté par MM. C. Poulenc, et E. Fourneau.

Mlle Marcelle Reynaud, cité Berliet, Villa 2, à Villeurbanne (Rhône).

M. Bourguignon, 49, rue Nationale, à Saint-Fons (Rhône).

M. Clouzeau, 229, avenue Félix-Faure, à Lyon.

M. Louis Dispot, 54, cours Charlemagne, à Lyon.

M. Pierre Delmas, chez Mme Provent, 86, quai de la Charité, à Lyon.

M. E. Fau-Chermette, 13, rue Suchet, à Lyon.

M. Pierre Plane, Les Clochettes, à Saint-Fons (Rhône).

M. Thinat, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère).

M. Georges Vagnon, 26, place Bellecour, à Lyon.

Mlle Germaine Cauquil, ingénieur chimiste, licenciée ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Victor Royole, assistant au Muséum national d'Histoire naturelle, 8, rue Hector-Malot, Paris, 12e, présenté par MM. Dornier et J. Pernot.

M. Simon, professeur au Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

M. Marcel Petit, directeur des Usines de la maison Frère (E. Vaillant et Cie), 65, rue Blomet, Paris, 15e, présenté par MM. l'abbé Palfray et Paul Baechlin.

M. Albert Saubidet, licencié ès sciences, 5, rue Hesrchel, Paris, 6e, présenté par MM. Ch. Moureu et Dufraisse.

M. Moisset, étudiant à la Faculté des Sciences, 9 *bis*, rue Viète, Paris, présenté par MM. Javillier et Blaise.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. F. Poquillon, directeur technique des Usines Coignet et Cie, 28, quai des Brotteaux, à Lyon ;

M. G. Miodon, ingénieur chimiste des usines Lumière et Jougla, 14, rue de Marseille, à Lyon ;

présentés par MM. Sisley et Seyewetz.

Don Constantino Diaz Villamie, calle de Uria, n° 24, à Oviedo, présenté par MM. Benito A. Buylla et Fourneau.

Élections.

M. C. Moureu est élu président pour trois ans.

MM. Bougault, Copaux, Sommelet, Valeur sont élus vice-présidents.

MM. Lebeau, Urbain, Tanret, Job, Landrieu, Breteau, Guichard,

JAVILLIER et Mme RAMART sont nommés membres du Conseil résidants.

MM. GODCHOT, VAVON, MARTINET sont nommés membres du Conseil non résidants.

M. E. FOURNEAU est nommé secrétaire général pour trois ans.

M. TIFFENEAU est nommé secrétaire.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 16 DÉCEMBRE 1922

M. VAVON expose les résultats qu'il a obtenus en collaboration avec M. BERTON dans l'étude de l'*oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène.*

L'alcool formé dans cette réaction, faite à basse température, est un mélange à parties sensiblement égales de bornéol et d'isobornéol. Sous l'influence d'une élévation de température, le magnésien oxydé de l'isobornéol s'isomérise peu à peu en dérivé du bornéol, cet alcool devient alors le produit principal de la réaction.

Ces conclusions sont étayées :

1° Par l'étude de la dispersion de l'alcool obtenu;

2° Par sa transformation en camphre;

3° Par la variation de son pouvoir rotatoire en fonction de la nature du solvant;

4° Par l'isomérisation de son dérivé sodé en bornéol sodé.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin.*

M. F. BOURION expose au nom de M. E. ROUYER et au sien les résultats de ses recherches relatifs à l'*application de la méthode des variations continues aux phénomènes ébullioscopiques*, pour la détermination des sels doubles en dissolution.

Ils ont été conduits à édifier cette méthode, parce qu'en appliquant la même méthode relative aux phénomènes cryoscopiques de MM. Urbain et E. Cornec dans le cas de sels peu solubles à 0°, ils se sont trouvés en présence de phénomènes trop petits.

Pour obtenir des résultats corrects, ils n'ont pu utiliser la technique ébullioscopique sous sa forme habituelle à cause des correc-

tions incertaines dues aux variations de pression. Ils ont fait usage d'une méthode qui consiste à employer deux ébullioscopes dont l'un renferme la solution étudiée, l'autre de l'eau pure qui sert ainsi d'appareil témoin. On a réalisé des conditions permettant d'éviter la surchauffe et de réaliser des paliers de température bien constante. A la différence des températures indiquées par les thermomètres on ajoute la différence algébrique des lectures obtenues lorsque les deux appareils contiennent de l'eau pure.

En portant en abscisse la composition (en volume de solutions équimoléculaires que l'on mélange de façon à obtenir un volume invariable égal à 100 par exemple), et en ordonnée la différence entre la somme des élévations du point d'ébullition correspondant aux sels simples constituants et l'élévation du point d'ébullition due au mélange, on a une courbe qui passe par un maximum dont la composition définit celle du sel double. Pour éprouver la valeur de la méthode MM. F. Bourion et E. Rouyer l'ont appliquée aux mélanges d'iodure de cadmium et de potassium, puis de chlorure de cadmium avec le chlorure de potassium ou le chlorure d'ammonium, déjà étudiés par MM. Urbain et Cornec par voie cryoscopique.

Avec le premier ils ont observé :

IK.....	0	10	20	30	40	50	
I^2Cd.....	100	90	80	70	60	50	
	0	0,049	0,112	0,177	0,238	0,295	
IK.....		60	66,6	70	80	90	100
I^2Cd.....		40	33,3	30	20	10	0
		0,354	0,377	0,365	0,280	0,123	0

Le maximum qui a lieu pour 66,6 de IK définit le sel double 2 IK, I^2Cd ou le complexe $(CdI^4)K^2$.

A 0° on a observé le même complexe, avec un écart cryoscopique 2°,140 environ 5,7 fois plus grand que le précédent pour une même concentration totale du mélange soit 1,5 mol. par litre.

Pour le mélange de ClK et Cl^2Cd on a un maximum de 0°,391 correspondant à 2 ClK, Cl^2Cd, de même avec le mélange de ClAm et Cl^2Cd le maximum est un peu plus faible soit 0°,313 définissant le sel double 2 ClAmCl^2Cd : (2,2 M). Ces deux derniers résultats se différentient de ceux obtenus cryoscopiquement à 0° où la combinaison a lieu molécule à molécule.

Les méthodes ébullioscopique et cryoscopique pour la recherche des sels doubles en dissolution ne font donc pas double emploi, elles se complètent mutuellement.

M. F. Bourion au nom de M. Picard et au sien indique les résultats de leurs *recherches sur la cinétique de réduction du bromure mercurique par le formiate de sodium*.

Ils ont étudié l'ordre de cette réaction en utilisant la méthode d'isolement d'Ostwald, en prenant un excès de réducteur. La réaction est monomoléculaire pour le bromure mercurique.

A 33°, ils ont observé une bonne constante 0,000223 avec 0,22 mol. H.COONa et 0,08 mol. Br^2Hg; puis à la même température 0,0001096 avec 0,11 mol. de $H.CO^2Na$; 0,00095 pour 0,88 mol. $H.CO^2Na$; 0,000451 pour 0,44 mol. $H.CO^2Na$, la concentration du bromure mercurique étant dans tous les cas de 0,008 mol. par litre.

En comparant ces diverses constantes on en déduit que la réaction est également monomoléculaire par rapport au formiate de sodium.

Elle est donc bimoléculaire au total. A 51° on a trouvé pour la constante relative au bromure mercurique 0,00230 pour les concentrations initiales 0,008 mol. Br^2Hg et 0,22 mol. $H.CO^2Na$. Le coefficient de température pour 10° entre 33° et 51° a été trouvé en moyenne :

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 3,43$$

Sur le sulfure de zinc phosphorescent, par A. A. Guntz.

Le sulfure de zinc phosphorescent peut cristalliser dans le système hexagonal sous forme de wurtzite et dans le système cubique sous forme de sphélérite ou blende.

La différence de structure cristalline entraîne dans les propriétés phosphorescentes une modification que nous avons exposée récemment (*C. R.*, t. **174**, p. 1356). La wurtzite douée d'une plus grande durée de phosphorescence est la variété la plus difficile à préparer puisque sa formation exige une température élevée supérieure à 1000°.

On évite la difficulté de cette préparation à haute température, par l'addition de quelques centièmes de sulfure de cadmium.

Le sulfure de cadmium est isomorphe de la wurtzite, mais il n'est pas dimorphe. Le mélange do sulfure de zinc et de sulfure de cadmium cristallise dans le système commun aux deux composés; on prépare ainsi par calcination d'un tel mélange, la wurtzite à phosphorescence persistante, sans être obligé de dépasser 1000°. La solution solide ainsi obtenue par le mélange isomorphi-

que de sulfure de zinc et de cadmium est apte à servir de diluant pour les divers phosphorogènes du sulfure de zinc pur.

On peut remplacer le sulfure de cadmium par le séléniure de zinc; la préparation de ce dernier composé étant plus difficile que celle du sulfure de cadmium, c'est ce dernier composé qui donnera pratiquement les meilleurs résultats.

Fluophosphates, fluovanadates, fluoarséniates, extraits de la bauxite.

M. Travers, a étudié la composition des cristaux qui se déposent par refroidissement dans les eaux-mères alcalines de purification de la bauxite. La masse brute est constituée d'un insoluble, ayant approximativement la composition d'un silicoaluminate artificiel de soude, et d'une partie soluble; celle-ci, par évaporation à basse température, en milieu faiblement sodique, abandonne des cristaux isotropes constituant un mélange *isomorphe* de fluophosphates et fluovanadates :

$$2PO^4Na^3.NaF.19H^2O$$

$$2VO^4Na^3.NaF.19H^2O$$

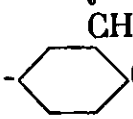
(avec de très faibles quantités de fluoarséniates).

Une étude sur cette question sera publiée prochainement dans le *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 21 DÉCEMBRE 1922

M. Godchot, en collaboration avec M. Bedos, fait connaître les résultats obtenus en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther-oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène. Ce dernier corps (PE = 141-142°), non préparé jusqu'ici, a été obtenu en soumettant le Δ_3-méthylcyclohexène à l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure, et en traitant par la potasse l'iodhydrine ainsi obtenue. Markownikoff (*Ann. der Chem.*, t. **336**, p. 318) avait déjà obtenu un éther-oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène actif sur la lumière polarisée (PE = 146°; α_D = 24°51′), différent par conséquent de

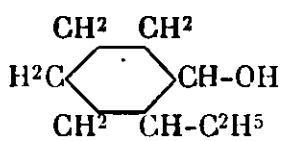
celui décrit ici. L'hydratation de cet éther-oxyde donne naissance au méthyl-1-cyclohexane-diol-3.4 : Ch^3-  CHOH (PF=60°; diphényluréthane PF = 176-177°).

Par action de CH^3MgI sur cet éther-oxyde, suivant la technique déjà indiquée, on obtient un diméthylcyclohexanol (PE=173-174°), qui, par oxydation, fournit une diméthylcyclohexanone (PE=171°; semicarbazone, PF = 122°). Les auteurs estiment, pour des raisons qui seront développées ailleurs, qu'il est probable que cet alcool et cette cétone constituent respectivement des isomères stéréochimiques du diméthylcyclohexanol-1.4.2 engendré par hydrogénation catalytique du xylénol-1.4.2 et de la diméthylcyclohexanone-1.4.2 préparée par oxydation de l'alcool précédent.

Les recherches seront poursuivies.

M. Bedos fait connaître les résultats qu'il a obtenus en généralisant l'action, signalée récemment avec M. Godchot, des organomagnésiens sur l'oxyde de cyclohexène; cette réaction leur a permis de préparer un ortho-méthylcyclohexanol isomère stéréochimique de celui préparé par MM. Sabatier et Mailhe, par hydrogénation catalytique de l'ortho-crésol. Il s'est proposé d'appliquer cette méthode à la préparation des homologues du cyclohexanol, dont certains étaient encore inconnus. La présente communication a pour objet la préparation de l'ortho-éthylcyclohexanol et de l'ortho-éthylcyclohexanone, qui, contrairement à ses homologues, n'a pu être isolée par action de l'iodure d'éthyle sur la cyclohexanone sodée (1).

En suivant la technique déjà indiquée (2), il a pu isoler avec un rendement de 30 0/0 l'ortho-éthylcyclohexanol :



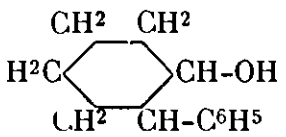
liquide incolore, bouillant à 72°-73° sous une pression de 11 mm. de mercure; $D^{15}_{15}=0,938$, $n^{15}_{D}=1,4625$ (RM trouvée = 37,6, calculée pour $C^8H^{16}O$ = 38,345); sa phényluréthane, après cristallisation dans l'alcool, fond à 97°.

(1) Haller, *C. R.*, 1913 (1), t. 156, p. 1199.
(2) Godchot et Bedos, *C. R.*, t. 174, p. 461.

L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique de l'ortho-éthylcyclohexanol ne lui a pas permis d'obtenir l'ortho-éthylcyclohexanone : il a dû soumettre cet alcool à l'action déshydrogénante du cuivre réduit, à 300°.

L'ortho-éthylcyclohexanone est un liquide incolore, d'odeur aromatique assez agréable; Eb = 50-51° sous 17 mm. de mercure; $D_{26}^{26} = 0,943$; $n_D^{26} = 1,49936$ (RM trouvée = 35,95; calculée pour $C^8H^{14}O = 37,009$). Des essais d'obtention d'oxime et de semicarbazone ne lui ont pas permis de préparer ces dérivés caractéristiques.

L'auteur a pu constater que le bromobenzène-magnésium réagit sur l'oxyde de cyclohexène en donnant un ortho-phénylcyclohexanol :



bouillant à 138°-140° sous 11 mm. de mercure; $D_{16}^{16} = 1,0347$; $n_D^{16} = 1,54157$ (RM trouvée = 53,37; calculée pour $C^{12}H^{16}O$ = 53,47) donnant une phényl-uréthane fusible à 135°-136°; mais, parmi les produits secondaires de la réaction, en plus du biphényle habituellement formé dans ces circonstances, il a isolé en quantité très appréciable un alcool répondant à la formule brute $C^6H^{10}O$, bouillant à 65° sous 7 mm. de mercure, donnant une phényluréthane fusible à 107°-108°; cet alcool paraît être le cyclohéxénol-Δ_2 signalé par M. Brunel (1), obtenu par lui en très petite quantité dans une autre réaction, et dont la phényluréthane était également fusible à 108°.

M. Canals indique que M. Saillard et M. Maquenne se sont occupés avant lui du pouvoir réducteur du saccharose vis-à-vis de la liqueur cuivrique. Il montre les tableaux qu'il a dressés, avec la collaboration de Mlle Marbey, pour le dosage du sucre interverti en présence du saccharose et fait ressortir qu'en appliquant la technique (2) qu'il a décrite, il y a quelques mois dans le *Bulletin*, l'erreur ne dépasse jamais 3 milligrammes de sucre interverti. Voici quelques-uns de ses résultats :

(1) Brunel, *Thèse de Doctorat*, 1905, Paris.

(2) Il est bon de refroidir, sous courant d'eau froide, les vases dès leur sortie du bain-marie.

	Mélange sucré = 25 cc.		Cuivre en milligrammes			Sucre interverti correspondant au CO corrigé.
	Sucre interverti en milligr.	Saccharose en grammes.	du mélange.	du saccharose seul.	corrigé.	
I.....	50	0	94	0	94	49,5
II.....	0	5	22	22		
III.....	30	5	80	22	58	29,5
IV.....	80	5	165	22	143	79
V.....	0	2,5	14	14		
VI.....	30	2,5	73	14	59	30
VII.....	80	2,5	156	14	142	78
VIII.....	0	0,500	4	4		
IX.....	30	0,500	61	4	57	29
X.....	80	0,500	147	4	143	79

NOUVEAU BUREAU POUR 1923.

Président..... MM. ASTRUC.
1er *Vice-président*..... DERRIEN.
2e *Vice-président*..... CARRIÈRE.
Secrétaire..... RAYNAUD.
Secrétaire-adjoint..... CANALS.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1922.

M. A. MAILHE a essayé de méthyler par voie catalytique, l'acétanilide ou antifébrine de manière à la transformer en méthylacétanilide ou exalgine.

Or, lorsqu'on dirige des vapeurs d'acétanilide et d'alcool méthylique sur de l'alumine à 360°-380°, une partie de l'alcool se

dédouble en eau et oxyde de méthyle. L'eau, scinde par hydratation l'acétanilide en aniline et acide acétique :

$$C^6H^5NH\text{-}COCH^3 + H^2O = C^6H^5NH^2 + CH^3CO^2H$$

et l'aniline subit la méthylation en monométhylaniline et diméthylaniline, suivant le procédé que l'auteur a fait connaître avec M. de Godon. Il résulte de là que l'acétanilide ne peut pas être transformée en exalgine par cette voie.

L'alcool éthylique fournit une réaction identique : hydratation de l'acétanilide et éthylation ultérieure de l'aniline en monoéthylaniline et diéthylaniline.

Les anilides homologues subissent une réaction similaire.

M. A. Mailhe, poursuit ses études sur la transformation des huiles végétales en pétrole. L'huile de ricin se décompose déjà à la pression ordinaire. On active cette destruction au contact de catalyseurs, tel qu'un mélange d'alumine et de tournure de cuivre. Dans tous les cas, une partie de l'œnanthone que fournit la décomposition de l'huile de ricin subsiste dans les produits catalysés. On l'enlève par sa combinaison bisulfitique. Le liquide résiduel, jaune, d'odeur désagréable, absorbant le brome, noircissant par l'acide sulfurique, perd ces propriétés par hydrogénation sur le nickel à 200°. Il est formé d'hydrocarbures. Or, si la décomposition de l'huile de ricin a été effectuée à une température au-dessous de 600°, ces hydrocarbures sont de nature forménique. Au-dessus de 600°, entre 620°-650°, il se forme en même temps des hydrocarbures aromatiques, parmi lesquels la benzine, le toluène et le métaxylène ont été identifiés. Et dans les portions supérieures à 200°, où il existe des carbures aromatiques plus complexes, l'action du chlorure d'aluminium a pour effet de les faire rétrograder en benzène, toluène.

MM. J. F. Durand et K. C. Bailey ont repris l'étude de la réaction du sulfocyanate de potassium sur le chlorure ferrique. Ils ont observé qu'en faisant varier les proportions relatives de ces deux corps et leur concentration, on peut obtenir, en solution aqueuse, deux colorations rouges de même intensité, mais dont l'une est très bien rassemblée par l'éther ou l'alcool amylique, tandis que l'autre n'est pas rassemblée ou l'est très peu par ces solvants. La coloration prise par l'éther, dans les cas où il rassemble la coloration, est rouge violacé, tandis que la solution du sulfocyanate ferrique $Fe(SCN)^3$ dans ce solvant est d'un rouge franc. Les auteurs en concluent que la substance qui se rassemble dans l'éther, dans les cas favorables, n'est pas, ou du

moins n'est pas exclusivement, ce sel normal, et que la solution aqueuse rouge renferme au moins deux corps.

Le chlorure ferrique donne avec l'iodure de potassium, même en présence d'acide chlorhydrique, une coloration rouge, qui se rassemble très bien par l'alcool amylique ou l'éther.

Il y a lieu de tenir compte des faits qui précèdent lorsqu'on recherche les sels ferriques et les sulfocyanates par la réaction colorée dont il s'agit, et par le rassemblement de la coloration au moyen d'un solvant organique.

M. Aloy communique les premiers résultats des recherches qu'il poursuit en collaboration avec M. Valdiguié sur le mécanisme des oxydations chez les êtres vivants. Les principaux modes d'oxydation, par l'oxygène libre, par les peroxydes, par oxydo-réduction en l'absence d'oxygène, peuvent être reproduits à l'aide de sels métalliques.

Les sels de cuivre à acides organiques et mieux les combinaisons complexes, albuminates et nucléinates peuvent agir comme oxydases. Ces mêmes sels jouent également le rôle de peroxydases vis-à-vis de l'eau oxygée par suite de la formation de peroxyde de cuivre instable. Ils donnent les réactions colorées des peroxydases.

Les phénomènes d'oxydo-réduction sans intervention d'oxygène sont provoqués par les sels d'uranium. Une solution d'acétate d'urane est sans action, même à chaud, sur le glucose et le bleu de méthylène, mais si l'on expose au soleil, dans une ampoule à vide, le système acétate d'urane, glucose et bleu de méthylène, il y a en même temps oxydation du glucose et réduction du bleu. Au contact de l'oxygène, le bleu de méthylène est régénéré et la réaction peut continuer.

Dans ces oxydo-réductions, les phénols occupent une position très particulière : Les diphénols tels que l'hydroquinone empêchent à dose convenable les oxydations par les sels d'urane sous l'influence de la lumière solaire.

M. de Rey Paulhade rappelle que Hopkins a isolé des tissus vivants un dipeptide d'acide glutamique et de cystéine. Ce dipeptide et le philothion sont très voisins mais non identiques; ils possèdent les mêmes propriétés chimiques, savoir : *a*) de donner H^2S avec le soufre à 40°; *b*) de prendre une teinte rouge magenta, avec le nitroprussiate de sodium en liqueur ammoniacale.

En examinant systématiquement les tissus avec ces deux réac-

tions, on constate : 1° que le sérum sanguin est inactif sur tous les deux ; 2° que le blanc d'œuf de poule agit sur le soufre, mais non sur le nitroprussiate, c'est le philothion α ; 3° que les autres tissus (muscle strié surtout) donnent les deux réactions (*a*) et (*b*), c'est le philothion β.

En chauffant le blanc d'œuf en milieu très peu acidifié par l'acide acétique, on obtient un coagulum qui contient du philathion β ; on a ainsi transformé le philonthion α du blanc naturel en variété β.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU POUR 1923.

Président.....	MM. A. MAILHE.
Vice-Présidents....	DUFFOUR, de REY-PAILHADE.
Secrétaire.....	H. GAUDION.
Trésorier.....	H. BAILLAUD.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1922

Présidence de M. MEUNIER, *président.*

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont montré antérieurement que les propriétés oxydantes de la benzoquinone et de son dérivé sulfoné peuvent être utilisées en photographie, soit en présence d'acide sulfurique pour affaiblir les images argentiques en agissant surtout sur les parties opaques de l'image (comme le persulfate d'ammoniaque), soit avec addition de bromures alcalins pour renforcer les négatifs et virer les positifs en diverses couleurs.

Ces auteurs ont examiné si cette curieuse propriété qu'ils ont expliquée par diverses hypothèses est particulière à la benzoquinone, ou bien si elle est commune aux divers dérivés de substitution de la benzoquinone, ainsi qu'à ses homologues supérieurs. Ils ont examiné dans ce but les composés suivants : monochloroquinone et son dérivé sulfonique, dichloroquinone, monobromoquinone et son dérivé sulfonique, toluquinone, α et β-naphtoquinone, anthraquinone. Ils ont reconnu que, si les naphtoquinones et l'anthraquinone sont sans action sur l'image argentique, tous les dérivés de substitution de la benzoquinone ainsi que la toluquinone agissent de façon analogue à la benzoquinone, avec laquelle ils présentent néanmoins des différences intéressantes qui ne présen-

tent d'intérêt au point de vue pratique que pour la toluquinone. En présence d'acide sulfurique, ce composé se comporte comme la benzoquinone; sa solution saturée, additionnée de 2,5 0/0 de bromure alcalin, renforce les négatifs mais moins énergiquement que la benzoquinone, en outre, l'image renforcée a une couleur violacée tandis qu'elle est brun rougeâtre avec la benzoquinone. Avec les images à grains fins la toluquinone donne des virages différents et d'une tonalité plus agréable que celle qu'on obtient avec la benzoquinone et qui peuvent être utilisés pratiquement. Par contre, les virages des images sur papier sont inférieurs à ceux que donnent la benzoquinone.

Les différences de couleur que présentent l'emploi de la benzoquinone et de la toluquinone permettent de supposer que ces composés n'interviennent pas seulement par leur oxygène, mais qu'ils doivent entrer dans la composition de l'image virée.

MM. A. Seyewetz et A. Miodon ont étudié l'oxydation électrolytique du benzène, en vue de sa transformation en quinone, ainsi que la réduction électrolytique de cette quinone. Les résultats qu'ils ont obtenus leur ont montré que pour oxyder électrolytiquement le benzène, en vue de la formation de quinone avec un rendement pratiquement utilisable, il faut réaliser un ensemble de conditions réglant l'action oxydante dans des limites très étroites.

Les conditions qui leur ont paru les plus avantageuses peuvent être résumées comme suit : 1° Emploi d'électrodes en plomb pur à structure superficielle très homogène et d'un diaphragme en terre poreuse rigoureusement inattaquable par l'acide sulfurique. Densité de courant 4 ampères par dm^2 sous 3,2 volts à 3,5 volts.

2° Emploi d'un électrolyte formé par une solution renfermant 25 0/0 d'acide sulfurique et 33 0/0 d'acide acétique, dans lequel est émulsionné 2/3 de son volume de benzène en présence de 1 à 1,5 0/0 de sulfate de plomb très divisé comme catalyseur. Température 24°.

3° Extraction de la quinone de sa solution benzénique au fur et à mesure de sa formation, dès que la teneur de cette solution atteint 1 0/0 pour éviter la destruction de la quinone en formation.

Le Bureau, pour l'année 1923, est ainsi constitué :

Président.....	MM. Seyewetz.
Vice-Présidents.....	Sisley et Poquillon.
Secrétaire.....	Dœuvre.
Trésorier.....	Roman.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 16. — Relations d'isomorphisme dans la série organo-métallique. V. Dérivés saturés des métaux et métalloïdes pentavalents, par M. P. PASCAL.

(22.12.1922.)

J'ai eu plusieurs fois (1) l'occasion de signaler que l'analyse thermique des mélanges binaires d'organo-métalliques permettait de retrouver la classification naturelle des éléments métalloïdiques et métalliques avec ses moindres détails.

L'étendue du domaine de syncristallisation, le mode de variation des températures de fusion des cristaux mixtes suivent en effet fidèlement toutes les analogies chimiques. En particulier l'étude des phosphines, des arsines et des stibines fait ressortir l'analogie plus marquée de l'arsenic et de l'antimoine, car la triphénylstibine et la triphénylarsine donnent une série continue de cristaux mixtes, tandis que la triphénylphosphine est isodimorphe de ses deux homologues supérieurs.

Il m'a paru intéressant de chercher ce que deviendraient ces analogies cristallines si l'on saturait l'élément métallique ou métalloïdique trivalent par un atome d'oxygène ou de soufre, éléments conférant l'isodimorphisme aux couples de leurs dérivés homologues.

On a donc étudié, dans une première série d'essais, les mélanges binaires contenant les oxydes de triphénylphosphine ou de triphénylarsine, d'une part, les sulfures de triphénylphosphine, de triphénylarsine ou de triphénylstibine d'autre part. Les points de fusion commençante f_1 et finissante f_2 sont donnés dans les tableaux suivants et représentés par les courbes correspondantes.

La courbe représentative 1 indique la formation d'une série continue de cristaux mixtes, dont le point de fusion est compris entre ceux des deux constituants.

(1) *Bull. Soc. Chim. de France* (4), 1912; t. **11**, p. 321, 595, 1030, et (4), 1913, t. **13** p. 744.

TABLEAU I.

Mélanges d'oxydes de triphénylphosphine et de triphénylarsine.

$AsO(C^6H^5)^3$.	$PO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$AsO(C^6H^5)^3$.	$PO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
0.00	100.00	153°5	153°5	47.06	52.94	168°	—
7.14	92.86	156	153,5	51.90	48.10	163,5	158°5
15.88	84.12	157,5	154,5	79.27	20.73	170	165
31.50	68.50	161	—	100.00	0.00	192	192

TABLEAU II.

Mélanges d'oxyde de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylarsine.

$PO(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	Durée de l'arrêt eutect.	$PO(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	Durée de l'arrêt eutect.
0/0	0/0				0/0	0/0			
100.00	0.00	153°5	153°5		60.57	39.43	118°	115°	7
92.53	7.47	145,5	140,5		56.82	43.18	115,5	115	9
83.75	16.25	139,5	130		34.85	65.15	127,5	115	1
78.27	21.73	135	—		24.57	75.43	136	121	
73.65	26.35	131	114	ε	9.05	90.95	149	—	
65.57	34.43	121,5	115	4	0.00	100.00	163	163	

TABLEAU III.

Mélanges d'oxyde de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylstibine.

$PO(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PO(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	153°5	153°5	47.30	52.70	119°5	42°
92.14	7.86	149	143	18.62	81.38	92	40
83.78	16.22	145,5	135	7.35	92.65	52	40
72.78	27.22	138	42	5.19	94.81	62	42
57.75	42.25	127	40	0.00	100.00	119	119

La courbe 2 qui résume ces observations correspond à l'isodimorphisme des deux constituants, avec eutectique fondant à 115°, contenant 47 0/0 de sulfure de triphénylphosphine, répartis entre deux espèces de cristaux mixtes, respectivement à 26 et 68 0/0.

La courbe 8 tient compte de ces résultats; elle présente un point eutectique très déprimé, comme toutes les courbes des mélanges contenant du sulfure de triphénylstibine; il correspond à 90 0/0 de ce composé et fond à 42°.

TABLEAU IV.

Mélanges d'oxyde de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylphosphine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$PO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$PO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	158°	158°	57.14	42.86	123°	122°
93.87	6.13	148	—	48.54	51.46	132	122
84.68	15.32	138	135	24.52	75.48	144	129
76.24	23.76	129	126	0.00	100.00	153,5	153,5
66.56	33.44	123	122				

Il y a formation d'une série continue de cristaux mixtes (courbe 4) présentant un point de fusion minimum à 122° pour 38,5 0/0 de l'oxyde de triphénylphosphine.

TABLEAU V.

Mélanges de sulfure de triphénylphosphine et d'oxyde de triphénylarsine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$AsO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$AsO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	158°	158°	48.50	51.50	130°	130°
92.15	7.85	158	152	38.75	61.25	140	130
81.99	18.01	147,5	146	25.36	74.64	152	148
72.17	27.83	142,5	141	14.87	85.13	159	—
60.60	39.40	138	135,5	0.00	100.00	163	163

Ces observations sont résumées par la courbe 5 qui présente un point eutectique pour 51,50 0/0 d'oxyde de triphénylarsine.

Le mélange eutectique est formé de cristaux à 50 et 62 0/0; il fond à 130°.

TABLEAU VI.

Mélanges de sulfure de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylarsine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	158°	158°	44.20	55.80	157°	155°5
91.15	8.85	157	155	28.20	71.80	158,5	157
80.79	19.21	156	155	13.30	86.70	160,5	159
65.61	34.39	156	155	0.00	100.00	163	163
53.75	46.25	156,5	155				

La courbe des points de fusion (6) passe par un minimum à 155°, pour 26 0/0 environ de sulfure de triphénylarsine; on remarquera le faible intervalle des températures entre lesquelles s'effectue la solidification. Il ne faudrait pas en conclure que la composition des cristaux mixtes est à chaque instant voisine de la composition du liquide; le faible écart des températures de fusion des constituants et du minimum s'y oppose nettement.

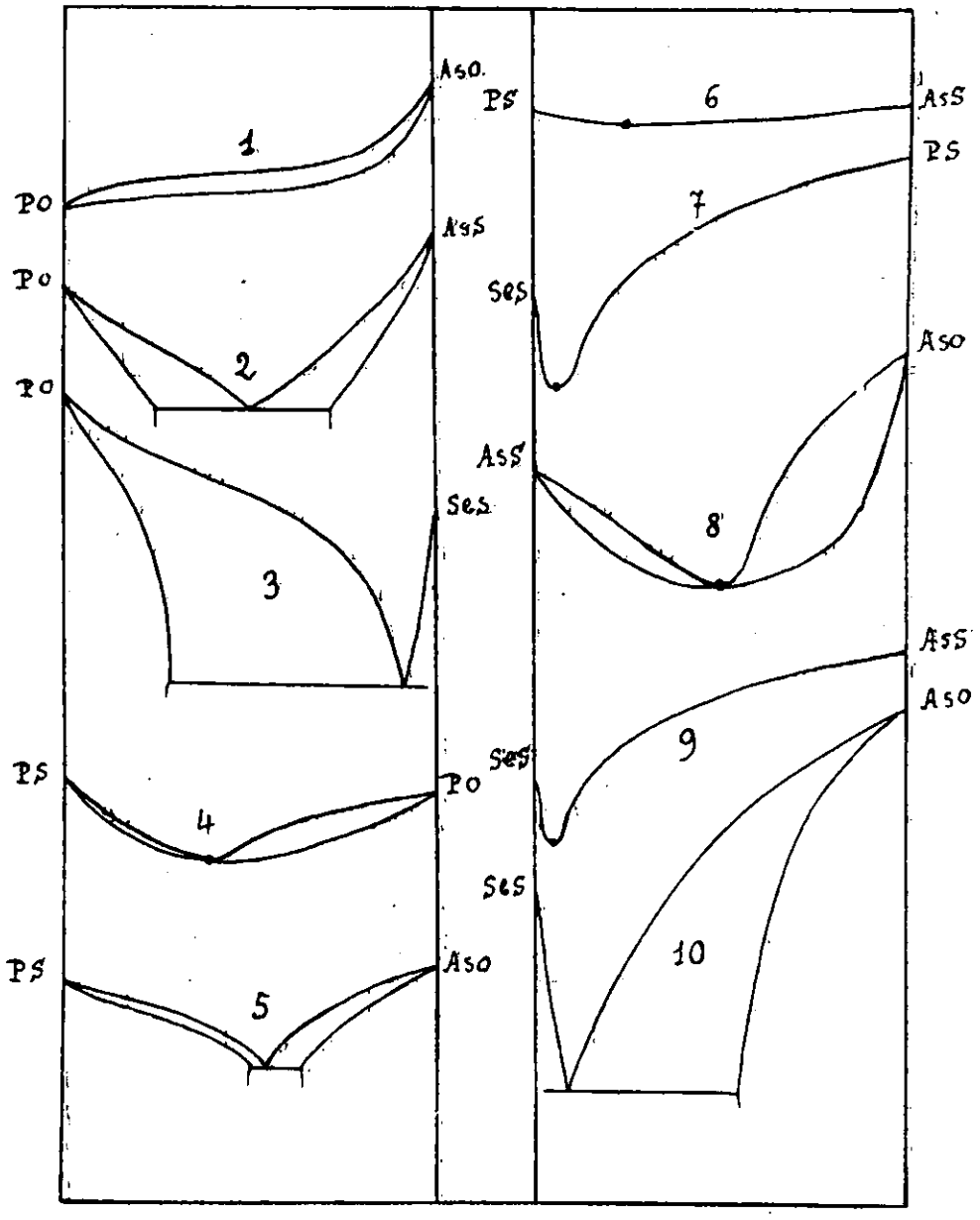
TABLEAU VII.

Mélanges de sulfure de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylstibine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
0.00	100.00	119°	119°	36.40	63.60	127°	—
3.61	96.39	97	—	47.45	52.55	132	90°
4.60	95.40	90	—	58.72	41.28	136	127
6.36	93.64	82	—	70.88	29.12	142	137
7.82	92.18	88	—	79.53	20.47	145	142
9.92	90.08	97	—	89.78	10 22	150,5	146,5
17.28	82.72	107	—	100.00	0.00	158	158

Les propriétés de ces mélanges binaires présentent des difficultés d'observation considérables, à cause des retards à la cristallisation; il faut contrôler les points de solidification commençante

par réchauffage des cristaux formés. De plus, la fin de la cristallisation pour les mélanges contenant moins de 45 0/0 du sulfure de triphénylphosphine, traîne jusque vers 38-45°; moment auquel tout se prend presque à température constante. Il semble cepen-



dant que la forme de la courbe correspond bien au tracé 7; les anomalies du liquidus seraient dues au fait que le système est probablement pseudobinaire. Le sulfure de triphénylstibine se décompose en effet en fondant, avec libération de soufre; c'est un point sur lequel nous reviendrons ailleurs en détail.

TABLEAU VIII.

Mélanges d'oxyde de triphénylarsine et de sulfure de triphénylarsine.

$AsO(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$AsO(C^6H^5)^3$.	$AsS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
0.00	100.00	163°	163°	48.50	51.50	116°	—
5.09	94.91	159	143	64.90	35.10	145	—
16.70	83.30	140	130	75.50	24.50	156,5	—
18.66	81.34	138,5	125 (?)	88.45	11.55	173	130°
33.33	66.67	127,5	118	100.00	0.00	192	192

Les mélanges binaires forment ici une série continue de cristaux mixtes, dont le point de fusion passe par un minimum (courbe 8) pour 47 0/0 de sulfure; la température de fusion est alors égale à 116°.

TABLEAU IX.

Mélanges de sulfure de triphénylarsine et de sulfure de triphénylstibine.

$AsS(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$AsS(C^6H^5)^3$.	$SbS(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
0.00	100.00	119°	119°	15.49	84.51	114°	—
2.50	97.50	99	—	35.00	65.00	130	—
4.60	95.40	97	—	50.94	49.06	139	—
5.00	95.00	97	—	71.39	28.61	148	—
6.50	93.50	97	—	100.00	0.00	163	—
9.08	90.92	99	—				

La courbe représentative (9) passe par un minimum pour 5 0/0 environ de dérivé arsénié, les cristaux mixtes correspondant fondent à 97°.

La présence du sulfure de triphénylstibine donne lieu aux difficultés signalées plus haut; il semble cependant bien exister un eutectique (courbe 10) fondant à 43° pour 7,2 0/0 de dérivé antimonié; les cristaux qui le constituent seraient formés de sulfure de triphénylstibine presque pur et de cristaux mixtes à 54 0/0 d'oxyde de triphénylarsine.

TABLEAU X.

Mélanges d'oxyde de triphénylarsine et de sulfure de triphénylstibine.

$SbS(C^6H^5)^3$.	$AsO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$SbS(C^6H^5)^3$.	$AsO(C^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	119°	119°	84.69	15.31	90°	43°
94.92	5.08	87	40	59.90	40.10	121	43
93.13	6.87	58	41	41.97	58.03	135	50
92.80	7.20	43 (?)	43	32.45	67.55	142	71
91.25	8.75	60	44	0.00	100,00	192	192
88.25	11.30	68	14				

Ainsi qu'il a été signalé plus haut, la présence dans un mélange binaire du sulfure de triphénylstibine et même du sulfure de triphénylarsine donne lieu à des difficultés dans l'établissement de la position du solidus; il en est encore ainsi, même pour le liquidus, au voisinage de ces sulfures. Ces deux corps, en effet, ne recristallisent plus à la température à laquelle ils se sont liquéfiés, et il semble bien que pendant cette fusion, ils subissent une légère dissociation; la valeur considérable de leur constante cryoscopique, révélée par l'examen des courbes 3, 7 et 9, donne lieu à un abaissement de quelques degrés pour le point de recristallisation. Nous nous réservons de revenir sur cette dissociation.

Pour éviter qu'un échauffement trop marqué n'accentue cette décomposition, nous avons toujours préparé nos mélanges binaires de la façon suivante. Après une exploration grossière de la forme des courbes de fusion, on en reprend la détermination exacte en préparant un faible appoint du mélange ayant le point de fusion minimum. Dans ce mélange maintenu liquide on ajoute alternativement, en les dissolvant chaque fois, de petites doses des deux constituants jusqu'à l'obtention des proportions désirées. On peut alors prendre le point de solidification commençante du liquide, qui a été réchauffé aussi peu que possible.

Pour interpréter plus facilement les résultats précédents, nous conviendrons de désigner par 1, 2, 3, 4, les caractères d'isomorphisme correspondant respectivement aux courbes de fusion suivantes rangées par ordre d'analogie cristalline décroissante :

1. Cristaux mixtes en toutes proportions, courbe en fuseau;
2. Cristaux mixtes en toutes proportions, courbe à minimum;

3. Lacune de syncristallisation, courbe à point de transition;
4. Lacune de syncristallisation, courbe à point eutectique.

Les mélanges binaires de deux organes métalliques correspondant aux éléments M et M' seront symbolisés par (M, M'); ceux formés des sulfures ou des oxydes correspondants par (MO, M'O), (MO, M'S), (MS, M'S). On peut alors dresser le tableau récapitulatif suivant :

(P, As) = 3	(PO, AsO) = 1	(PS, AsS) = 2
(P, Sb) = 4	(PO, AsS) = 4	(PS, SbS) = 2
(Sb, As) = 2	(PO, SbS) = 4	(AsO, AsS) = 2
	(PS, PO) = 2	(AsO, SbS) = 4
	(PS, AsO) = 4	(AsS, SbS) = 2

Autrement dit, toutes les fois que l'on a la correspondance symbolique :

$$(M, M') = n$$

on peut en déduire les relations :

$$(MO, M'O) < n$$
$$(MS, M'S) \leqslant n$$
$$(MS, M'O) \geqslant n$$

Ainsi donc, lorsque dans un couple d'organo-métalliques, on augmente la dissymétrie des atomes centraux par la saturation à l'aide d'oxygène pour l'un, de soufre pour l'autre, on accentue la tendance à l'isodimorphisme. Si, au contraire, on sature les deux atomes centraux par le même métalloïde, oxygène ou soufre, on augmente les analogies cristallines pour se rapprocher de l'isomorphisme parfait.

Les résultats précédemment acquis m'ont donné l'idée de voir ce que deviennent ces relations d'isomorphisme quand on substitue aux radicaux C^6H^5 d'autres radicaux aromatiques ou gras, tels que (OC^6H^5), C^2H^5, etc. J'ai préparé en particulier le sulfure de triéthylphosphine, le phosphate et le thiophosphate de phényle, le méthylphosphonate de phényle, qui, mélangés deux à deux, ou associés aux dérivés des phosphines, ont été soumis à l'analyse thermique. Voici les résultats de ces recherches.

Ces deux composés, bâtis sur le même type, donnent donc une série continue de cristaux mixtes (courbe 11) dont le point de fusion passe par un minimum pour 32 0/0 de thiophosphate, minimum égal d'ailleurs à 42°.

TABLEAU XI.

Mélanges de phosphate de phényle et de thiophosphate de phényle.

$PO(OC^6H^5)^3$.	$PS(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PO(OC^6H^5)^3$.	$PS(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	49°	49°	45.86	54.14	48°	45°
91.65	8.35	47	45	38.35	61.65	51	47
78.72	21.28	45	43	25.15	74.85	56	51
66.45	33.55	43	42	10.89	89.11	61	57
53.31	46.69	45	43	0.00	100.00	63	63

TABLEAU XII.

Mélanges de phosphate de phényle et d'oxyde de triphénylphosphine.

$PO(C^6H^5)^3$.	$PO(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PO(C^6H^5)^3$.	$PO(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	153°5	153°5	18.75	81.25	66°	50°
87.35	12.65	144,5	136,5	6.73	93.27	47,5	47,5
70.63	29.37	131	104,5	3.33	96 67	48,5	47,5
53.00	47.00	117	85	0.00	100.00	49	49
33.82	66.18	93	63				

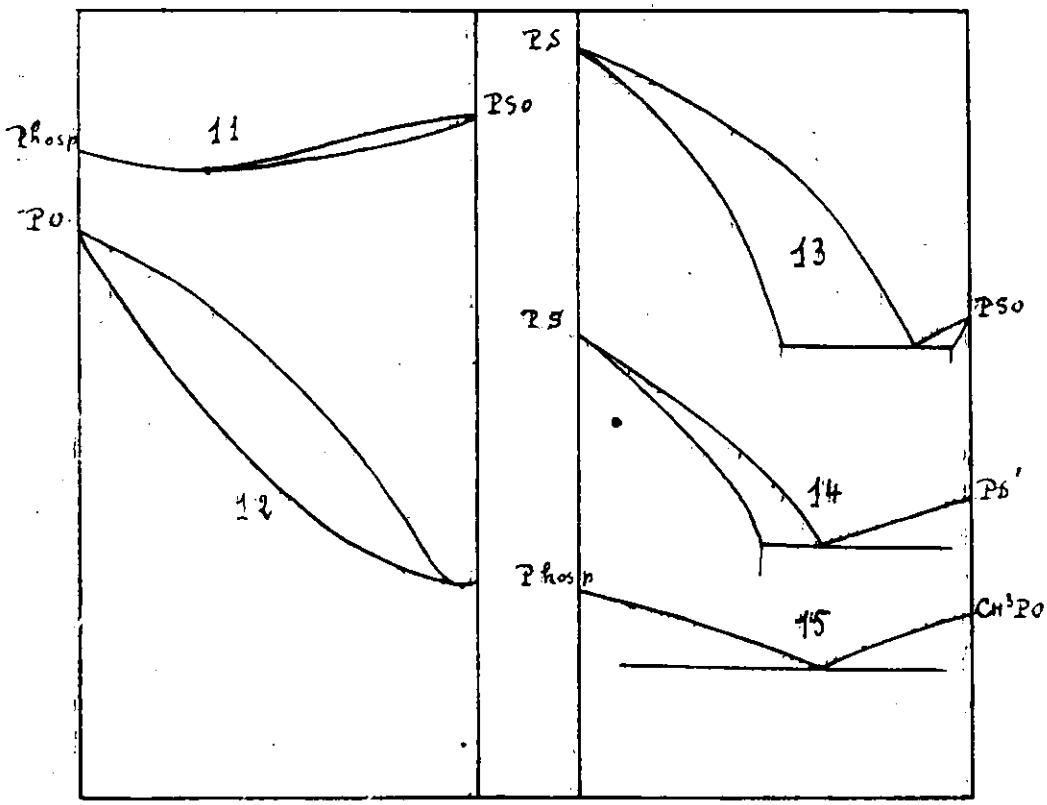
Série continue de cristaux mixtes, dont le point de fusion passe par un minimum peu marqué, voisin de 47°,5 pour 94 0/0 de phosphate de phényle (voir courbe 12).

TABLEAU XIII.

Mélange de thiophosphate de phényle et de sulfure de triphénylphosphine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$PS(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$PS(OC^6H^5)^3$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	158°	158°	13 98	86.02	58°5	56°
85.23	14.77	147	138	8.79	91.21	58,5	56
73.19	26.81	138	125	2.66	97.34	61	58
61.03	38.97	127	110	2.41	97.59	61,5	59
47.03	52.97	115	55,5	0.00	100.00	63	63
22.44	77.56	80	56				

Il y a un point eutectique, donc isodimorphisme; le point de fusion correspondant est de 56°, pour 87 0/0 de thiophosphate,



les cristaux mixtes limites contiennent respectivement 50 0/0 et 95 0/0 de cet élher-sel (courbe 13).

TABLEAU XIV.

Mélanges de sulfure de triphénylphosphine et de sulfure de triphénylphosphine.

$PS(C^6H^5)^3$.	$PS(C^2H^5)^3$.	t_1.	t_2.	$PS(C^6H^5)^3$.	$PS(C^2H^5)^3$.	t_1.	t_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	158°	458°	55.34	44.66	108°	82°,5
92.68	7.32	149	147,5	24.00	76.00	87	82,5
85.08	14.92	141	137	7.43	92.57	93	82,5
75.00	25.00	129,5	124	0.00	100.00	95	95
65.90	34.10	119	109				

Isodimorphisme (courbe 14) caractérisé par un point eutectique correspondant à la température de 82°,5. Les cristaux mixtes limites contiennent 45 et près de 100 0/0 du sulfure de triéthylphosphine; le mélange eutectique est à 60 0/0.

TABLEAU XV.

Mélanges de phosphate de phényle et de méthylphosphonate de phényle.

$PO(OC^6H^5)^3$.	$CH^3PO(OC^6H^5)^2$.	f_1.	f_2.	$PO(OC^6H^5)^3$.	$CH^3PO(OC^6H^5)^2$.	f_1.	f_2.
0/0	0/0			0/0	0/0		
100.00	0.00	49°	49°	59.37	40.63	3[illegible]°	22°5
93.45	6.55	47	23	46.98	53.02	27	22,5
83.89	16.11	43	22,5	22.49	77.51	32	22
70 67	29.33	38	22,5	0.00	100.00	36	36

Les deux constituants du mélange sont encore isodimorphes; l'eutectique fond à 22°,5 et correspond à 59° de méthylphosphonate de phényle.

On retrouve ainsi entre le phosphate et le thiophosphate de phényle les mêmes relations d'isomorphisme qu'entre l'oxyde de triphénylphosphine et le sulfure de triphénylphosphine, qui n'en diffèrent que par la substitution des radicaux C^6H^5 aux groupements OC^6H^5. Mais l'isodimorphisme peut apparaître quand on associe deux à deux des dérivés du phosphore ne contenant plus les mêmes radicaux hydrocarbonés ou oxycarbonés (courbe 13). De même l'isodimorphisme est toujours de règle dès que l'on substitue dans l'un des constituants du mélange binaire, un ou plusieurs radicaux de la série grasse à des radicaux aromatiques (courbe 14 et 15); nous avons déjà constaté bien des fois ce résultat dans nos études antérieures sur la relation existant entre les propriétés thermiques des mélanges binaires et la constitution chimique des composés correspondants (1).

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 17. — Procédé de préparation de sulfones aromatiques; par MM. G. FOUQUE et J. LACROIX.

(1.1.1923.)

Lorsqu'on chauffe du benzène avec de l'acide sulfurique dans un appareil à reflux, afin de préparer de l'acide benzènesulfonique par la méthode classique, on s'aperçoit, après plusieurs heures de chauffage, qu'il se condense de l'eau avec le benzène dans le réfrigérant.

Nous avons pensé que si l'on parvenait à éliminer cette eau, au fur et à mesure de sa condensation, la marche de l'opération en pourrait être avantageusement modifiée, et, à cet effet, nous avons réalisé le dispositif représenté par la figure 1 :

Un ballon B de 1 litre, posé sur un bain de sable, contient de l'acide sulfurique à 66° B; le bouchon qui ferme ce ballon porte

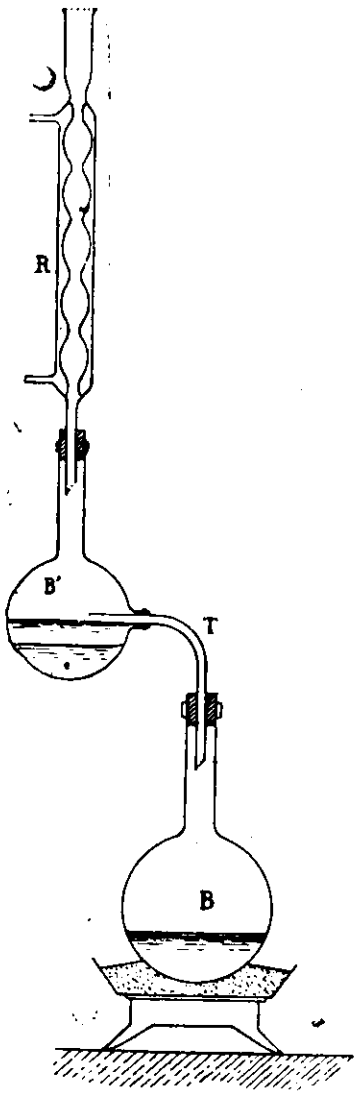


Fig. 1.

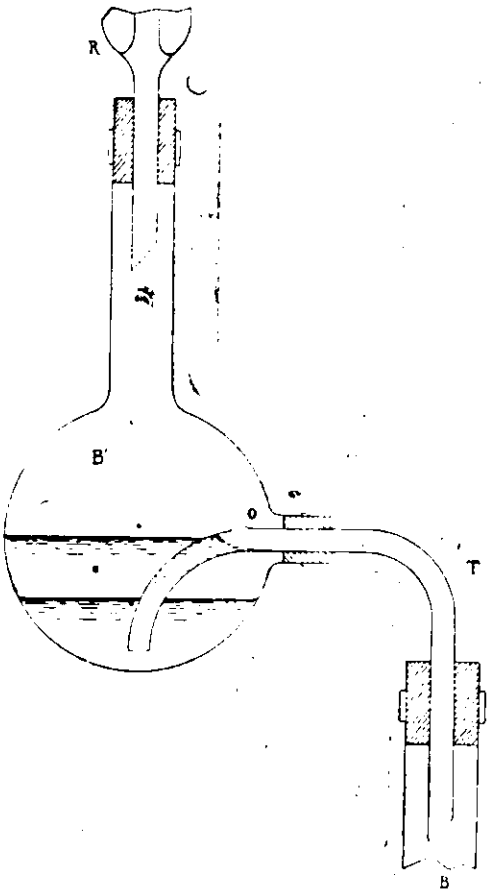


Fig. 2.

un tube T assez large, taillé en biseau et coudé, le raccordant avec la tubulure latérale d'un ballon tubulé B', qui porte lui-même le réfrigérant à reflux R. Par le tube du réfrigérant, on a introduit une quantité de benzène suffisante pour remplir le ballon B' jusqu'au niveau de la tubulure, et de plus former à la surface de l'acide sulfurique une couche de quelques millimètres d'épaisseur.

On chauffe le ballon au bain de sable, de manière à obtenir

l'ébullition régulière du benzène et sa condensation dans le réfrigérant. Vers la sixième heure de chauffage, on observe la condensation d'eau. Cette eau tombe dans le benzène chaud du ballon B' dont elle se sépare facilement, en formant une couche *e* au fond du ballon. Un volume égal de benzène est déplacé et s'écoule sur l'acide sulfurique. On voit la couche d'eau augmenter peu à peu; mais, comme son volume n'est pas suffisant pour compenser celui du benzène entré en réaction, on doit ajouter de temps en temps de nouvelles quantités de ce carbure par le tube du réfrigérant.

Après 50 heures environ de chauffage, la couche d'eau cesse d'augmenter.

Par refroidissement, le produit du ballon se solidifierait en une masse cristalline. On le coule encore chaud dans de l'eau froide et l'on obtient un abondant précipité cristallin. Ce précipité, débarrassé par un entraînement à la vapeur d'eau d'une petite quantité de benzène qui l'imprègne, puis épuisé par l'éther, donne des cristaux incolores, fusibles à 128° et constitués par de la diphénylsulfone $(C^6H^5)^2SO^2$.

Le rendement correspond à 75-80 0/0 de la quantité d'acide sulfurique mise en œuvre.

L'eau dans laquelle on a versé le produit contient en dissolution de l'acide benzènesulfonique (rendement 15 à 20 0/0) avec toujours une petite quantité d'acide sulfurique libre.

Le dispositif précédent permet donc de préparer facilement la diphénylsulfone.

On peut expliquer de deux manières la formation de ce composé :

1° Par réaction de l'acide benzènesulfonique sur le benzène en excès :

$$C^6H^5SO^3H + C^6H^6 = (C^6H^5)^2SO^2 + H^2O$$

2° Par décomposition de l'acide benzènesulfonique sous l'influence de la chaleur :

$$2C^6H^5SO^3H = (C^6H^5)^2SO^2 + SO^4H^2$$

Ce second mode de formation nous paraît le plus probable : en effet, il s'accorde avec ce fait qu'il semble s'établir un équilibre entre les divers corps réagissants; le résultat de l'opération, pour si prolongée qu'elle soit, étant toujours un mélange de sulfone et d'acide benzènesulfonique avec une petite quantité d'acide sulfurique; tandis que, d'après le premier mode, le benzène, qui est toujours en excès et qui est miscible avec les produits, devrait

transformer totalement par action de masse l'acide sulfonique en sulfone, l'eau pouvant s'éliminer.

Nous avons cherché à étendre ce procédé à la préparation d'autres sulfones aromatiques : il s'est appliqué notamment au toluène et nous a donné la sulfone obtenue par Genvresse (1).

Il est évident que l'appareil, tel que nous venons de le décrire, ne peut pas servir pour faire réagir des composés liquides plus denses que l'eau. Pour l'appliquer à la préparation des sulfones de ces composés, nous avons modifié légèrement la forme du tube T qui sert à l'ascension des vapeurs et à l'écoulement du liquide sur l'acide sulfurique. Ce tube, pris plus long (*fig.* 2), a été recourbé à l'intérieur du ballon B', de façon à plonger dans le liquide le plus dense, puis percé d'un petit orifice *o* au voisinage du coude, le plus haut possible. Les vapeurs passent par cet orifice, tandis que le liquide à sulfoner s'écoule par le tube, le niveau de l'eau se maintenant ordinairement au-dessous de l'orifice pendant la durée d'une opération.

Ce dernier dispositif nous a permis de préparer très aisément, à partir du chlorobenzène, la dichlorodiphénylsulfone-$_{4,4'}$, fusible à 146°, avec le bromobenzène, la dibromodiphénylsulfone-$_{4,4}$, fondant à 171°, et, à partir du phénol, la dioxydiphénylsulfone-$_{4,1'}$, fusible à 240°.

N° 18. — Sur quelques nouveaux acides dialcoylbarbituriques dissymétriques. I. Série éthylacoylée, par M. M. TIFFENEAU.

(12.12.1922)

Les deux premiers termes de la série des acides dialcoylbarbituriques symétriques ont été décrits, dès 1882, par Conrad et Guthzeit qui les obtinrent par alcoylation totale de la malonylurée diargentique. C'est seulement en 1903 que furent découvertes par Fischer et von Mering les propriétés hypnotiques remarquables de l'acide diéthylbarbiturique et que Fischer et son collaborateur Dilthey mirent au point une nouvelle méthode de préparation consistant à condenser l'urée avec les éthers dialcoylmaloniques en présence d'éthylate de sodium.

L'idée de cette méthode ainsi que la découverte des propriétés

(1) Genvresse, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1893, t. 9, p. 707.

hypnotiques de l'un des produits de la réaction sont dues au physiologiste von Mering (1). Toutefois celui-ci, ignorant la nature du produit hypnotique ainsi obtenu, s'adressa à Fischer qui, d'une part, montra que le composé de von Mering était un uréide $(C^2H^5)^2$-C(CO^2H)-CO-NH-CO-NH^2 et qui, d'autre part, prépara le véritable acide diéthylbarbiturique auquel von Mering reconnut des propriétés hypnotiques beaucoup plus marquées. C'est ce produit qui fut, aussitôt après, introduit en thérapeutique sous le nom de véronal.

Les acides dialcoylbarbituriques préparés par Fischer et Dilthey peuvent être divisés en deux groupes : les dialcoylés symétriques et les dialcoylés dissymétriques. Les premiers comprennent cinq termes dont l'activité hypnotique va régulièrement en croissant jusqu'au terme en C^{10}, puis décroît assez rapidement :

Diméthylbarbilurique.....	$C^6H^8O^3N^2$	(non hypnotique)
Diéthylbarbiturique.....	$C^8H^{12}O^3N^2$	(hypnotique)
Dipropylbarbiturique.....	$C^{10}H^{16}O^3N^2$	(très hypnotique)
Diisobutylbarbiturique.....	$C^{12}H^{20}O^3N^2$	(hypnotique)
Diisoamylbarbiturique.....	$C^{14}H^{24}O^3N^2$	(faiblement hypnotique)

Les dialcoylés dissymétriques ne comprennent que trois représentants :

Méthyléthylbarbiturique.....	$C^7H^{10}O^3N^2$	(faiblement hypnotique)
Méthylpropylbarbiturique	$C^8H^{12}O^3N^2$	(hypnotique)
Éthylpropylbarbiturique.....	$C^9H^{14}O^3N^2$	(hypnotique)

On voit que l'étude de la série dissymétrique fut à peine ébauchée par Fischer et, jusqu'à présent, elle est restée inachevée.

On a bien, en 1911, préparé un acide barbiturique dissymétriquement bisubstitué (2), l'acide phénylélhylbarbiturique (luminal), mais dans ce dérivé l'un des substituants est un radical cyclique. De même, j'ai de mon côté, décrit en 1921, l'acide allyléthylbarbiturique (3), acide qui, avec son homologue l'acide allylpropylbarbiturique (F. 134-135°), avait fait préalablement l'objet d'un brevet (4), toutefois ces acides contiennent un radical non saturé et n'appartiennent donc pas à la série ci-dessus. Enfin, en 1916, toute

(1) K. Hoesch : Fischer sein Leben und sein Werk, *D. ch. G.*, t. **54**, p. 241.

(2) *D. R. P.* 247952 du 4.3.1911. *Chem. Zentr.*, 1912, t. **2**, p. 212.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, t. **84**, p. 540. L'éther allyléthylmalonique bout à 233-236° et l'acide allyléthylmalonique qu'on en isole par saponification fond à 104°.

(4) Ce brevet m'avait échappé dans ma note de 1921, car il constitue un certificat d'addition peu connu (n° 15807) au brevet français principal n° 442001 du 1er avril 1912.

une série de nouveaux dérivés dialcoylés dissymétriques ont été décrits; elle comprend les termes en $C^9H^{14}O^3N^2$ et en $C^{11}H^{16}O^3N^2$, mais il s'agit de dérivés dans lesquels l'un des radicaux substituants est un alcoyle secondaire, à savoir l'acide isopropyléthylbarbiturique et les deux acides amyl sec. éthylbarbituriques (1).

Guidé par des idées théoriques concernant les variations du pouvoir hypnotique en fonction des constantes physicochimiques et, partant, en fonction du nombre d'atomes de carbone, je me suis proposé, soit seul, soit avec mon élève M. Sommaire, d'achever la série éthylalcoylbarbiturique ébauchée par Fischer et d'entreprendre l'étude de diverses autres séries voisines. J'ai ainsi préparé trois nouveaux acides barbituriques, deux en C^{10} et un en C^{11}, et M. Sommaire a préparé leur homologue en C^{13}. La série des acides éthylalcoylbarbituriques dissymétriques s'augmente ainsi des quatre termes suivants :

		P. F.	Solubilité dans 100 cc. d'eau à 15-20° en centigr.
Butyléthylbarbiturique.....	$C^{10}H^{14}O^3N^2$	128	35
Isobutyléthylbarbiturique	$C^{10}H^{14}O^3N^2$	174	15,3
Isoamyléthylbarbiturique.....	$C^{11}H^{16}O^3N^2$	154	6,5
Heptyléthylbarbiturique (2).....	$C^{13}H^{20}O^3N^2$	119	0,3

Les essais physiologiques (3) ont montré que les trois termes en C^{10} et C^{11} sont sensiblement aussi actifs, quoique l'acide butyléthylbarbiturique l'emporte nettement sur son isomère ramifié. Leur activité est environ trois fois plus grande que celle du véronal. Quant au terme en C^{13} il est à peu près aussi actif que les précédents; toutefois il présente cette particularité curieuse qu'il agit beaucoup plus rapidement (4) et que son action est incomparablement moins durable.

Cette particularité nous montre que l'étude de cette série doit être poursuivie jusqu'à l'obtention de termes complètement dénués de pouvoir hypnotique.

(1) *D. R. P.* 293163. *Chem. Zentr.*, 1916, II, p. 531. En même temps que cette série, ont été également décrits le cyclohexyléthylbarbiturique et le cyclohexylbenzylbarbiturique qui appartiennent à d'autres séries.

L'intensité du pouvoir hypnotique de ces dérivés n'a pas été indiquée.

(2) Cet acide a été préparé par M. Sommaire et sera décrit dans le mémoire ci-après.

(3) Carnot et Tiffeneau, *C. R. Acad. Sc.* 1922, t. **175**, p. 241 ; *Paris Médical*, octobre 1922, t. **12**, p. 329.

(4) Il s'agit bien entendu du pouvoir hypnotique après injection intraveineuse d'une solution sodique de ce composé. Par la voie stomacale, l'action est naturellement beaucoup plus lente.

L'examen comparé des propriétés hypnotiques de ces corps et de leurs constantes physicochimiques (solubilité dans l'eau et coefficient de partage) sera fait dans un autre recueil.

Dans le présent mémoire, j'ai donné la description des trois acides en C^{10} et en C^{11} mentionnés ci-dessus et j'ai décrit les composés intermédiaires ainsi que les dérivés qu'il est possible d'en préparer.

J'ai également étudié l'acide dibutylbarbiturique de façon à compléter la série des acides dialcoylbarbituriques symétriques; cet acide a, il est vrai, fait l'objet d'un brevet américain, mais aucune description n'y est donnée des produits intermédiaires ou de leurs dérivés.

1. *Acide n-butyléthylmalonique et butyléthylmalonylurée.*

Acide n-butyléthylmalonique. — L'éther butyléthylmalonique obtenu par action du bromure d'éthyle sur le dérivé sodé de l'éther butylmalonique bout vers 240-245° sous 770 mm.; sa densité à 0° est de 0,978. Ainsi que l'a déjà observé Raper (1), l'acide butyléthylmalonique fond à 116° (solubilité dans l'eau 3 gr. 0/0 environ à 15°) et fournit par chauffage et perte de CO^2 l'*acide butyléthylacétique* $C^8H^{16}O^2$ (éb. 220-224° sous 770 mm.) dont l'amide fond à 101-102° (Raper). Le *chlorure de butyléthylacétyle* distille vers 85-90° sous 20 mm.; chauffé avec l'urée, il fournit l'uréïde correspondant la *butyléthylacétylurée* $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(C^2H^5)-CO-NH-CO-NH^2$ fusible à 159° et faiblement soluble dans l'eau (0gr,04 0/0 à 15°).

n-Butyléthylmalonylurée (*acide butyléthylbarbiturique* $C^{10}H^{14}O^3N^2$). — Cet acide, dont j'ai décrit antérieurement les principales constantes (2) et qui a été récemment préparé par Dox et Yoder (3), s'obtient en condensant l'urée et le butyléthylmalonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Recristallisé dans l'alcool faible, il forme de fins cristaux fusibles à 128° au bloc Maquenne. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. L'eau bouillante en dissout près de 2 gr. et, à 15°, 0gr35.

(1) Raper, *Chem. Soc.*, t. **91**, p. 1837; W. Buell Meldrum, *Journ. of Phys. Chem.*, 1911, t. **15**, p. 474.

(2) Tiffeneau, *Journ. Pharm. Chim.*, t. **25**, p. 153. On trouvera une étude pharmacodynamique et thérapeutique détaillée dans *C. R. Acad. Sc.*, 1922, t. **175**, p. 241, *Paris Médical*, *loc. cit.*

(3) Dox et Yoder, *Amer. Chem. Soc.*, t. **44**, p. 1580.

Il forme avec la pipérazine un sel cristallisé fusible vers 150-155° et soluble dans 15 parties d'eau à 20 0/0.

Comme l'a montré M. Fabre, il se combine au xanthydrol en donnant le dérivé correspondant fusible à 242-243°.

2. *Acide isobutyléthylmalonique et isobutyléthylmalonylurée.*

Acide isobutyléthylmalonique. — *L'éther isobutyléthylmalonique* a été préparé par action du bromure d'éthyle sur le dérivé sodé de l'éther isobutylmalonique; il bout vers 234-240° sous 760 mm. La saponification par la potasse alcoolique fournit l'*acide isobutyléthylmalonique* (1) $C^9H^{16}O^4$ qu'on fait recristalliser dans l'eau ou dans le tétrachlorure de carbone; cet acide fond vers 107-108°. Par chauffage au bain d'huile vers 180-200°, il y a départ de CO^2 et formation d'acide *isobutyléthylacétique.* $C^8H^{16}O^2$ qui distille; après purification, cet acide bout à 115° sous 20 mm. et à 213-216° sous 760 mm. Par action du chlorure de thionyle on obtient au bain-marie le *chlorure d'isobutyléthylacétyle* qui bout vers 168-171° sous 760 mm.; celui-ci, agité avec une solution aqueuse d'ammoniaque, fournit l'*isobutyléthylacétamide* $C^8H^{17}ON$ qui, après recristallisation dans l'eau, fond à 89°.

Isobutyléthylmalonylurée (*acide isobutyléthylbarbiturique* $C^{10}H^{14}O^3N^2$). — Cet acide s'obtient facilement par condensation de l'urée et de l'isobutyléthylmalonate d'éthyle. Il est peu soluble dans l'eau (15gr,3 0/0 a 20°) et il cristallise très aisément de ses solutions aqueuses ou alcooliques. Il forme alors de belles aiguilles fusibles à 174°. Dans les solvants organiques, il se comporte comme son isomère. Son sel de pipérazine est moins soluble que le précédent; il fond vers 190° et se dissout dans 15 à 20 fois son poids d'eau à 15°. La dixanthylbutyléthylmalonylurée fond à 242-243° (Fabre).

3. *Acide isoamyléthylmalonique et isoamyléthylmalonylurée.*

Acide isoamyléthylmalonique. — *L'éther isoamyléthylmalonique* préparé comme ses homologues bout vers 248-253° sous 760 mm.; il fournit par saponification l'*acide isoamyléthylmalonique* $C^{10}H^{18}O^4$ qui, après recristallisation dans l'eau, fond à 116-118°. Par perte de CO^2, on obtient l'*acide isoamyléthylacétique*

(1) Cet acide est signalé par W. Buell Meldrum (*loc. cit.*) sans description de ses principales constantes.

$C^9H^{18}O^2$ qui bout à 228-232° et qui fournit, par le chlorure de thionyle, un *chlorure d'acide* bouillant à 188-192°. Ce dernier agité avec de l'ammoniaque aqueuse donne l'*isoamyléthylacétamide* $C^9H^{19}ON$ qu'on fait recristalliser dans le sulfure de carbone puis dans l'eau; cet amide fond à 106-108°; 100 parties d'eau en dissolvent 0gr,07 à 15°. Dosage d'azote, N 0/0; trouvé, 0,09; calculé, 8,91.

Isoamyléthylmalonylurée (acide isoamyléthylbarbiturique $C^{11}H^{16}O^3N^2$). — La condensation de l'éther isoamyléthylmalonique avec l'urée dans les conditions habituelles fournit l'isoamyléthylmalonylurée qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué. Recristallisée dans l'eau elle forme des paillettes légères et brillantes de saveur amère et fusibles à 154-155°. L'eau en dissout 0gr,065 0/0 à 15°.

Analyse. — Subst., 0gr,150, obtenu $CO^2 = 0,3193$; $H^2O = 0,1053$, soit p. 0/0, C = 58,04; H = 7,8; calculé pour : $C^{11}H^{16}O^3N^2$ C = 58,4; H = 7,96. — Dosage d'azote, N 0/0 trouvé : 12,5; calculé : 12,38.

4. *Acide di-n-butylmalonique et dibutylmalonylurée.*

Acide dibutylmalonique. — L'éther dibutylmaloniqne normal a déjà été préparé par Levene et Cretcher (1) qui l'ont décrit bouillant à 153-154° et ont isolé l'acide correspondant fusible à 163° ainsi que l'acide dibutylacétique (éb. 255°) qu'on en dérive par perte de CO^2. J'ai transformé celui-ci (éb. 155-157° sous 15 mm.) en chlorure d'acide (éb. 100-102° sous 18 mm. $D_0 = 0,972$) puis en chlorure d'acide bromé au moyen duquel j'ai préparé l'amide correspondante $(C^4H^9)^2$-CBr-CO-NH^2 fusible à 58°.

Dibutylmalonylurée (acide dibutylbarbiturique $C^{12}H^{20}O^3N^2$). — Cet acide s'obtient avec de bons rendements en condensant l'éther dibutylmalonique avec l'urée en présence d'éthylate de sodium. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 153°. Kamm et Volweiler qui l'ont déjà décrit indiquent comme point de fusion 158° (2). La solubilité dans l'eau de cet acide n'est que de 0gr,032 0/0 alors que celle de son isomère (voir le mémoire ci-après) est plus de deux fois supérieure (0gr,075 0/0); dans ce cas, la ramification de la chaîne parait augmenter la solubilité dans l'eau.

(Hôpital Boucicaut).

(1) Levene et Cretcher, *Journ. of biol. Chem.*, 1918, t. **33**, p. 505.

(2) Brevet américain 1331712 du 24.1.20 (d'après *Journ. of Am. Chem. Soc., Abstracts*, i, 449 (1920).

N° 19. — Sur quelques nouveaux acides dialcoylbarbituriques dissymétriques. II. Séries homologues, par M. Ch. SOMMAIRE.

(12.12.1922).

Tandis que les acides dialcoylbarbituriques symétriques sont relativement peu nombreux pour la double raison qu'ils ne progressent que par deux atomes de carbone et qu'ils ne se prêtent qu'à quelques cas d'isomérie, les acides dissymétriques sont au contraire extrêmement nombreux et variés, tout à la fois parce qu'ils peuvent progresser par un seul atome de carbone et qu'ils donnent lieu à de multiples cas d'isomérie.

L'étude systématique des acides dialcoyibarbituriques dissymétriques présentait en conséquence un intérêt tout particulier, notamment en ce qui concerne l'examen comparatif de l'intensité de leur pouvoir hypnotique et de la grandeur de leurs constantes physiques biologiques à savoir la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage entre l'eau et les corps gras (Meyer-Overton).

Aussi ai-je entrepris la préparation d'un certain nombre d'acides dialcoyibarbituriques diversement substitués. Je les ai classés en séries isomères ou homologues : séries butylée, isobutylée, isoamylée et heptylée.

En même temps que ces divers acides, j'ai préparé les divers composés intermédiaires et quelques produits qu'on peut en dériver, notamment les acides dialcoylacétiques et leurs amides.

Au point de vue des propriétés hypnotiques, il a été constaté que le maximum d'intensité signalé par M. Tiffeneau pour les acides dialcoylbarbituriques $C^{10}H^{16}O^3N^2$ et $C^{11}H^{18}O^3N^2$ (1) n'a pas été dépassé. Il semble donc que la grandeur moléculaire intervienne pour assurer les caractères physiques de solubilité dont dépend en grande partie le pouvoir hypnotique.

Toutefois ce facteur n'est pas exclusivement déterminant. C'est ainsi que, d'une façon générale, les dérivés méthylés sont moins actifs que les dérivés éthylés isomères. L'acide méthylisoamylbarbiturique est environ deux fois moins actif que les acides éthylbutyl- ou éthylisobutylbarbiturique ; de même les acides méthylbutyl- et méthylisobutylbarbituriques sont moins actifs que l'acide propyléthylbarbiturique.

Les considérations générales concernant les relations entre le pouvoir hypnotique et la structure chimique seront étudiées en

(1) Voir le mémoire précédent.

commun avec M. Tiffeneau dans un autre recueil; nous envisagerons tout spécialement ici l'influence de certaines constantes physiques, notamment du coefficient de partage de Meyer-Overton. D'une façon générale, on peut dire que ce coefficient suit les variations du pouvoir hypnotique à condition d'envisager celles-ci tout à la fois en intensité et en durée.

Je me suis borné dans ce mémoire à comparer les solubilités dans l'eau des divers termes de chaque série et j'ai constaté que ces solubilités vont régulièrement en décroissant à mesure qu'augmente le nombre des atomes de carbone, sauf dans la série *n*-butylée où le premier terme fait exception.

Enfin, en ce qui concerne l'influence de la ramification, j'ai constaté, en comparant les dérivés méthylés, éthylés et propylés des séries *n*-butylées et isobutylées, des résultats contradictoires, puisque la présence du radical ramifié tantôt augmente, tantôt diminue la solubilité dans l'eau. On trouvera ces résultats exposés à la fin du paragraphe concernant la série isobutylée.

I. Série n-butylée.

§ 1. *Acide n-butylméthylmalonique et butyléthylmalonylurée.* — *Le butylméthylmalonate d'éthyle* $C^{12}H^{22}O^4$ a été obtenu par l'action à chaud de l'iodure de méthyle sur le butylmalonate d'éthyle sodé; c'est un liquide incolore qui bout à 235-241° sous 76 cm. de mercure. Il fournit par saponification à l'aide de la potasse alcoolique l'*acide butylméthylmalonique* $C^8H^{14}O^4$ qui, précipité de sa solution benzénique par l'éther de pétrole, fond à 98°.

n-Butyléthylmalonylurée. (*Acide n-butylméthylbarbiturique*) $C^9H^{14}O^3N^2$. — L'urée sèche et pure condensée avec le butylméthylmalonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium fournit la butylméthylmalonylurée qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool à 70°, se présente en cristaux incolores, de saveur amère, fusibles à 181°. Ce corps est très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène; l'eau en dissout 0gr,18 pour 100 gr. vers 15° et environ 1gr,40 à l'ébullition.

§ 2. *Acide n-butylpropylmalonique et butylpropylmalonylurée.* — L'*éther butylpropylmalonique* $C^{14}H^{26}O^4$ a été préparé en chauffant le bromure de propyle avec le butylmalonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Le liquide huileux formé passe à 248-252°, sous la pression normale; saponifié il donne l'*acide butylpropylmalonique* $C^{10}H^{18}O^4$. Cet acide recristallisé dans le chloroforme ou le benzène fond à 150-151°. Soumis à une température de 180° pendant 3 à 4 heures, il perd du gaz carbonique

pour se transformer en *acide butylpropylacétique* $C^9H^{18}O^2$. (Densité à 0° = 0,914). L'acide butylpropylacétique, traité par le chlorure de thionyle au bain-marie, fournit le chlorure de *butylpropylacétyle* $C^9H^{17}OCl$ (densité à 0° = 0,947) qui bout à 192-195° sous 767 mm. de mercure, et qui, agité avec une solution aqueuse d'ammoniaque, donne le *butylpropylacétamide* $C^9H^{19}ON$. Cet amide fond à 122-123°. Il est peu soluble dans l'eau ; à 15°, 100 parties d'eau en dissolvent 0,085. Dosage d'azote. — N 0/0 trouvé : 8,78 ; calculé : 8,91.

Butylpropylmalonylurée (*Acide butylpropylbarbiturique* $C^{10}H^{18}O^3N^2$). — Cet acide est obtenu par la condensation de l'urée avec le butylpropylmalonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Après neutralisation à l'acide chlorhydrique on obtient un produit qui est recristallisé dans l'alcool faible et forme des cristaux fusibles à 153°. Leur solubilité est de 0,12 0/0 d'eau à 15°.

Analyse. — Subst., 0gr,1235 ; CO^2, 0gr,2662 ; H^2O, 0gr,0845. — Trouvé : C 0/0, 58.78 ; H 0/0, 7.60. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3N^2$: C 0/0, 58.40 ; H 0/0, 7.96.

§ 3. *Acide n-butylisobutylmalonique et butylisobutylmalonylurée. — Acide n-butylisobutylmalonique.* — Cet acide ainsi que son éther et ses principaux dérivés ont déjà été décrits par Fischer, Holzapfel et Zwinner (1). Je n'étudierai donc que l'urée correspondante.

Butylisobutylmalonylurée (*Acide butylisobutylbarbiturique* $C^{12}H^{20}O^3N^2$). — Le butylisobutylmalonate d'éthyle condensé avec l'urée, toujours dans les mêmes conditions opératoires que pour les acides barbituriques précédents, donne la butylisobutylmalonylurée. Celle-ci se présente en cristaux qui fondent à 153°. L'eau en dissout 0,075 pour 100 parties entre 15 et 20°.

Analyse. — Subst., 0gr,0911 ; CO^2, 0gr,2015 ; H^2O, 0gr,067. — Trouvé : C 0/0, 60.32 ; H 0/0, 8.17. — Calculé pour : C 0/0, 60 ; H 0/0, 8.33.

§ 4. *Considérations sur la solubilité dans l'eau des acides n-butylalooylbarbituriques.* — Le tableau suivant permet de comparer les dérivés connus de la série butylée :

	Solubilité à 15° exprimée en centigr. pour 100 gr. d'eau
Butylméthylbarbiturique	18
Butyléthylbarbiturique (Tiffeneau)	35
Butylpropylbarbiturique	12
Butylisobutylbarbiturique	7,5
Butylbutylbarbiturique	3,2

(1) *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 247.

On peut en conclure que :

1° La courbe des solubilités croît d'abord pour décroître ensuite. Il y a là une exception à la règle générale d'après laquelle les solubilités diminuent progressivement à mesure que l'on s'élève dans la série. Toutefois, on sait que les premiers termes des séries font parfois exception, c'est probablement ce qui se présente ici.

2° Des deux isomères, le butylisobutylbarbiturique et le dibutylbarbiturique, c'est le premier qui offre la plus grande solubilité dans l'eau ; la ramification de la chaîne latérale aurait donc pour effet d'augmenter la solubilité dans l'eau ; c'est là un fait qu'il conviendrait de vérifier dans d'autres séries, car au point de vue des propriétés hypnotiques on admet généralement que la ramification des chaînes carbonées les accroît, et cela généralement grâce à une diminution de la solubilité dans l'eau et à une augmentation de la solubilité dans les lipoïdes (1).

II. Série Isobutylée.

§ 1. *Éther isobutylméthylmalonique et isobutylméthylmalonylurée.* — L'*isobutylmalonate d'éthyle* chauffé au bain-marie avec des quantités convenables d'iodure de méthyle et d'éthylate de sodium, fournit l'*isobutylméthylmalonate d'éthyle* $C^{12}H^{22}O^4$ qui bout à 232-236° sous la pression ordinaire.

Isobutylmalonylurée (*Acide isobutylméthylbarbiturique* $C^9H^{14}O^3N^2$). — L'éther ci-dessus traité par la méthode habituelle donne l'acide *isobutylméthylbarbiturique* qui cristallise bien dans l'alcool faible en fines aiguilles, fusibles à 195°. La solubilité dans l'eau est 0,18 0/0 à 15°.

§ 2. *Acide isobutylpropylmalonique et isobutylpropylmalonylurée.* — L'*acide isobutylpropylmalonique*, son *éther éthylique* et l'*acide isobutylpropylacétique* ont été décrits par Fischer (*loc. cit.*). Quant à l'*isobutylpropylacétamide* $C^9H^{19}ON$, je l'ai préparé par l'action de l'ammoniaque concentrée sur le chlorure d'acide correspondant. Cet amide est très peu soluble dans l'eau (0,055 0/0 à 15-20°) ; ses cristaux aiguillés fondent à 121°.

Dosage d'azote. — N trouvé : 8,52 0/0 ; calculé : 8,91 0/0.

Isobutylpropylmalonylurée (*Acide isobutylpropylbarbiturique* $C^{11}H^{18}O^3N^2$. — L'isobutylpropylmalonate d'éthyle condensé avec l'urée au contact d'éthylate de sodium donne l'isobutylpropylbarbiturate de soude, dont on libère l'*isobutylpropylmalonylurée* par

(1) Tiffeneau et Ardely, *Bull. Soc. Pharm.*, t. 28, p. 155, 211.

l'acide chlorhydrique. Le produit recristallisé dans l'alcool à 40° fond à 164-165°; 100 parties en dissolvent 0,125 à la température ordinaire.

Analyse. — Subst., 0gr,1151; CO^2, 0gr,247; H^2O, 0gr,0811. — Trouvé : C 0/0, 58.52; H 0/0, 8.11. — Calculé pour : C 0/0, 58.40; H 0/0, 7.964.

§ 3. *Considérations sur la solubilité dans l'eau des acides isobutylalcoylbarbituriques.* — Dans le tableau suivant se trouvent rassemblées les solubilités dans l'eau des divers homologues de la série isobutylée :

	Solubilité à 15° exprimée en centigr. pour 100 gr. d'eau
Isobutylméthylbarbiturique	18
Isobutyléthylbarbiturique (Tiffeneau)	15,3
Isobutylpropylbarbiturique	12,5
Isobutylbutylbarbiturique	7,5

De ce tableau découlent les constatations suivantes :

1° Selon la règle générale, les solubilités diminuent régulièrement à mesure qu'augmente le nombre des atomes de carbone;

2° Ces résultats mis en parallèle avec ceux du tableau concernant la série *n*-butylée permettent de remarquer que pour les acides isomères : butylméthylbarbilurique et isobutylméthylbarbiturique, la solubilité est la même et égale à 0gr,18 0/0; pour les deux autres acides butyléthyl- et isobutyléthyl-barbituriques, la solubilité est nettement diminuée pour l'isobutyléthylbarbiturique; enfin, dans le cas des 2 acides isomères butylpropyl- et isobutylpropylbarbiturique, la solubilité est légèrement augmentée chez le second : 12,5 0/0 au lieu de 12 0/0. Il ne semble donc pas se dégager de règle quant aux variations des solubilités résultant de l'introduction d'un radical alcoylé à chaîne ramifiée.

III. Série Isoamylée.

§ 1. *Acide isoamylméthylmalonique et isoamylméthylmalonylurée.* — L'*éther isoamylméthylmalonique* $C^{13}H^{24}O^4$, obtenu comme ses homologues, bout entre 242° et 247° à la pression ordinaire; par saponification on isole l'*acide isoamylméthylmalonique* $C^9H^{16}O^4$ qui fond à 131-132° après cristallisation dans l'eau. Par l'action de la chaleur et perte de CO^2, on obtient l'*acide isoamylméthylacétique* $C^8H^{16}O^2$, qui passe entre 120 et 130° sous 15 mm. de mercure, a pour densité à 0° 0,887 et donne, avec le chlorure de thionyle, un *chlorure d'acide* $C^8H^{15}OCl$ qui bout à 69-71° sous 15 mm. de mercure et dont la densité est de

0,9574 à 0°. Ce chlorure d'acide transformé par l'ammoniaque en *isoamylméthylacétamide* $C^8H^{17}ON$ qui est cristallisé dans l'eau en paillettes fondant à 103°. Dosage d'azote. — N 0/0 trouvé : 9,65 ; calculé : 9,79.

Isoamylméthylmalonylurée (*Acide isoamylméthylbarbiturique* $C^{10}H^{16}O^3N^2$). — Cet acide se prépare comme les acides barbituriques précédemment étudiés. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles soyeuses et très légères fondant à 187°. Ces aiguilles présentent la saveur amère habituelle à tous ces composés; elles sont très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène. A 15°, 100 gr. d'eau en dissolvent 0gr,08.

Analyse. — Subst., 0gr,1442 ; CO^2, 0gr,3003 ; H^2O, 0gr,098. — Trouvé : C 0/0, 56.79; H 0/0, 7.55. — Calculé pour : C 0/0, 56.60 ; H 0/0, 7.54.

§ 2. *Acide isoamylpropylmalonique et isoamylpropylmalonylurée.* — L'action de l'iodure de propyle sur l'isoamylmalonate d'éthyle sodé donne l'*isoamylpropylmalonate d'éthyle* $C^{15}H^{28}O^4$ qui passe à 254-259° sous 76 cm. de mercure et donne par saponification l'*acide isoamylpropylmalonique* $C^{11}H^{20}O^4$ fusible à 143-143°,5 après cristallisation dans le benzène. Cet acide par perte de CO^2 fournit l'*acide isoamylpropylacétique* $C^{10}H^{20}O^2$, liquide bouillant à 238-245° et de densité égale à 0,908 à 0°; il donne naissance sous l'action du chlorure de thionyle au *chlorure d'isoamylpropylacétyle* $C^{10}H^{19}OCl$, liquide distillant à 200-205° sous 76 cm. de mercure et dont la densité est de 0,944 à 0°; l'*isoamylpropylacétamide* $C^{10}H^{21}ON$ est un corps fusible à 117-118°, peu soluble dans l'eau 0gr,01 0/0. Dosage d'azote. — N 0/0 trouvé : 8,29; calculé : 8,18.

Isoamylpropylmalonylurée (*Acide isoamylpropylbarbiturique* $C^{12}H^{20}O^3N^2$). — L'*acide isoamylpropylbarbiturique* obtenu toujours par la même méthode fond à 134°. Il est très peu soluble dans l'eau 0gr,061 0/0 à 15°.

Analyse. — Subst., 0gr,121 ; CO^2, 0gr,2684 ; H^2O, 0gr,0905. — Trouvé ; C 0/0, 60.49; H 0/0, 8.23. — Calculé pour : C 0/0, 60.00 ; H 0/0, 8.33.

§ 3. *Considérations sur la solubilité dans l'eau des acides isoamylalcoylbarbituriques.*

Le tableau suivant permet la comparaison de ces solubilités.

	Solubilité à 15° exprimée en centigr. pour 100 gr. d'eau
Isoamylméthylbarbiturique	8
Isoamyléthylbarbiturique (Tiffeneau)	6,5
Isoamylpropylbarbiturique	6,1
Diisoamylbarbiturique	1,125

Les solubilités dans ce groupe suivent la loi générale de décroissance régulière au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série.

IV. Série Heptylée.

Dans cette série je n'ai préparé qu'un seul terme, l'acide heptyléthylbarbiturique qui sera décrit ci-dessous.

Heptyléthylmalonate d'éthyle. — L'heptylmalonate d'éthyle $C^{14}H^{26}O^4$ a été préparé par action de l'iodure d'heptyle sur le malonate d'éthyle sodé; il bout à 273-275° sous la pression atmosphérique, sa densité à 20° = 0,951.

En le faisant réagir avec l'iodure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, j'ai obtenu l'*heptyléthylmalonate d'éthyle* qui passe entre 168 et 171° sous 15 mm. de mercure.

Heptyléthylmalonylurée (*Acide heptyléthylbarbiturique* $C^{13}H^{22}O^3N^2$). — L'heptyléthylmalonate d'éthyle a été condensé suivant la méthode habituelle avec l'urée en présence de l'éthylate de sodium. Après acidulation on obtient un produit fusible à 116° qui repris par l'eau, fond à 118-119°. L'eau en dissout à 15° $0^{gr},03$ 0/0.

On trouvera rassemblées, dans le tableau donné par M. Tiffeneau au cours du précédent mémoire, les solubilités dans l'eau de quelques termes de la série éthylalcoylbarbiturique de C^{10} à C^{13}, série dont fait partie l'acide heptyléthylbarbiturique; on verra que ces solubilités vont régulièrement et rapidement en décroissant.

(Hôpital Boucicaut : laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 20. — Transpositions semipinacoliques et hydrobenzoïniques dans la série des alcoylhydrobenzoïnes. Étude des alcoylhydrobenzoïnes à chaîne ramifiée. I. Chaînes isopropyle, isobutyle et isoamyle, par MM. M. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF.

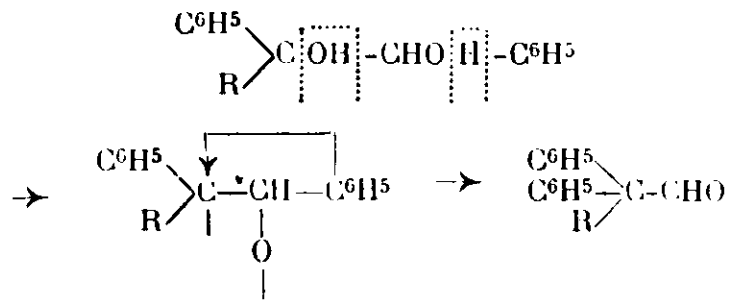
(11.12.1922).

Les recherches que nous avons effectuées, au cours de ces dernières années, sur la déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes, nous ont montré que la marche de cette réaction est déterminée par deux facteurs différents : d'une part, par la nature du réactif employé et, d'autre part, par la nature de la chaîne acyclique qui entre dans la constitution de ces glycols.

En ce qui concerne l'influence du réactif, on peut dire, d'une

manière générale, que, quelle que soit la nature de la chaîne acyclique, les acides faibles ou dilués, employés à chaud, déterminent dans tous les cas la formation, comme produit principal, d'aldéhydes trisubstituées, à la suite d'une migration phénylique s'effectuant d'après le schéma suivant :

(I).

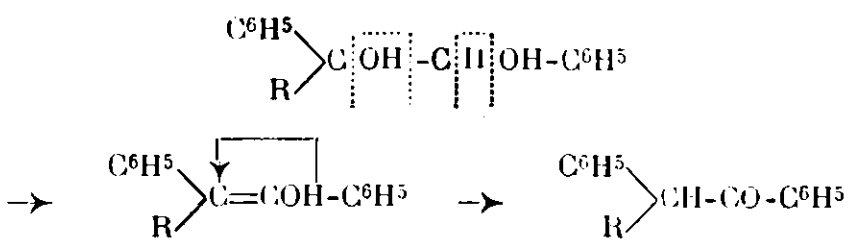


Cette réaction *normale* est caractérisée non seulement parce que c'est l'oxhydryle tertiaire, *normalement le moins stable*, qui s'élimine (1), mais encore parce que l'hydrogène nécessaire à cette élimination est fourni par l'oxhydryle voisin.

Par contre, avec l'acide sulfurique concentré et froid, la réaction transpositrice normale, exposée ci-dessus, n'a jamais lieu. Cet acide réagit en effet, suivant les cas, d'après deux modes essentiellement différents qu'on rencontre, d'ailleurs, parfois simultanément dans la même réaction.

Tantôt il y a, comme avec les acides dilués, départ de l'oxhydryle tertiaire, mais, dans ce cas, celui-ci pour s'éliminer à l'état d'eau emprunte non plus l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire, mais bien celui qui est contigu à cet oxhydryle, avec formation probable d'un dérivé vinylique qui s'isomérise sans transposition :

(II).

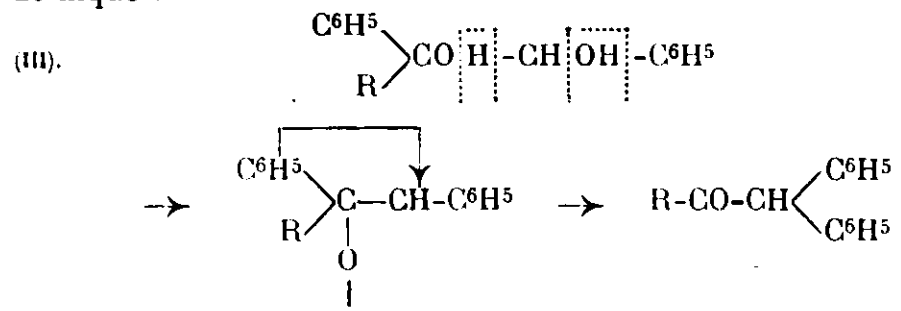


Tantôt, c'est l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire qui se montre le moins résistant et qui s'élimine avec l'hydrogène de l'oxhydryle tertiaire, en donnant lieu à une transposition moléculaire. Il y a migration d'un radical phényle, mais ce radical est

(1) Ce caractère n'est pas suffisant ; nous verrons, en effet, quelques lignes plus loin, qu'avec SO^4H^2 concentré, cet oxhydryle peut aussi s'éliminer, mais suivant un mode réactionnel tout différent.

différent de celui qui émigre dans la transposition hydrobenzoïnique :

(III).



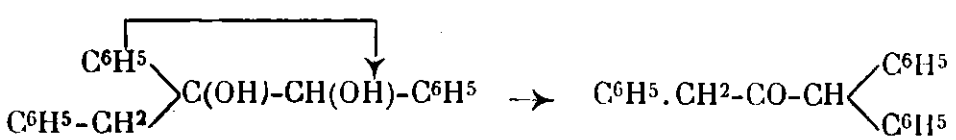
Il se forme ainsi des diarylalcoylacétones; c'est la transposition que nous avons appelée *semipinacolique*.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, d'examiner l'influence exercée par les substituants acycliques R sur la marche de la réaction et d'en interpréter les effets à la lumière des idées de Werner sur l'affinité variable (1).

§ 1. — Influence de la chaîne acyclique des alcoylhydrobenzoïnes. Interprétation des résultats d'après les conceptions actuelles sur l'affinité variable.

L'expérience montre que l'influence exercée par la chaîne acyclique des alcoylhydrobenzoïnes n'est pas très manifeste en ce qui concerne l'action des acides dilués, alors qu'elle est très importante lorsqu'on fait intervenir l'acide sulfurique concentré.

En effet, l'action de SO^4H^2 concentré sur la *méthylhydrobenzoïne* conduit à un produit unique, la méthyldésoxybenzoïne, formée suivant le schéma II exposé ci-dessus, c.-à-d. sans transposition mais avec déshydratation vinylique. Par contre, dans le cas de la *benzylhydrobenzoïne*, la réaction a lieu exclusivement suivant le schéma III, avec formation de *triphénylacétone* (transposition semipinacolique) :



Nous nous trouvons ici en présence de deux cas extrêmes pour lesquels il ne se forme qu'un produit unique, mais dans lesquels la réaction s'effectue dans deux sens diamétralement opposés, puisque, dans un cas, c'est l'oxygène de l'oxhydryle secondaire qui persiste, tandis que dans l'autre c'est l'oxygène de l'oxhydryle tertiaire.

(1) Werner, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1278.

Quant aux autres alcoylhydrobenzoïnes, homologues normaux de la méthylhydrobenzoïne, elles viennent se ranger entre ces deux cas extrêmes, en donnant un mélange de deux cétones obtenues suivant les schémas II et III.

Il y a donc lieu de se demander quelles sont, dans ces glycols homologues, les particularités de constitution qui déterminent la marche de la réaction et tendent à orienter celle-ci vers l'une ou l'autre des diverses directions possibles.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, la différence essentielle entre les réactions II et III consiste dans le fait que dans la première c'est l'oxhydryle tertiaire qui est éliminé au cours de la déshydratation, tandis que dans la deuxième c'est l'oxhydryle secondaire qui devient le moins stable et qui s'élimine.

La marche de la réaction est donc conditionnée par la stabilité relative des deux oxhydryles et on peut dès lors se demander quels sont les facteurs structuraux qui, à leur tour, déterminent la stabilité de ces deux oxhydryles.

Les deux groupes C^6H^5 étant identiquement disposés par rapport aux oxhydryles, leur influence ne peut pas entrer en jeu puisqu'elle est sensiblement la même de chaque côté de la molécule. Nous n'avons, dans la constitution de ces glycols, comme unique variable, que la structure du radical acyclique R qui vient influencer l'oxhydryle tertiaire, alors que, par contre, l'oxhydryle secondaire n'est soumis qu'à l'influence d'un atome d'hydrogène. C'est donc, vraisemblablement, dans la grandeur relative de ces deux influences concurrentes qu'il faut chercher l'explication des différences observées dans le mode de déshydratation de ces glycols, et c'est par une étude méthodique des divers corps de la série, obtenus en faisant varier le radical R, qu'on peut espérer trouver la clef du phénomène bien curieux de la transposition semipinacolique.

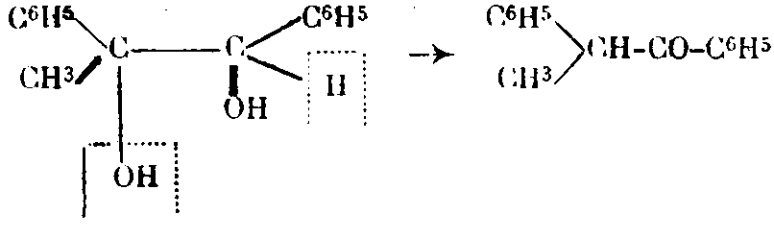
Du fait que par SO^4H^2 concentré la méthylhydrobenzoïne se déshydrate exclusivement sans transposition, c.-à-d. avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, nous sommes autorisés à conclure qu'en présence de cet acide l'influence du groupe CH^3 est plus forte que celle d'un atome d'hydrogène. En d'autres termes, un oxhydryle placé au voisinage d'un CH^3 est moins stable, vis-à-vis de SO^4H^2 concentré que celui qui se trouve à côté d'un atome d'hydrogène.

En se plaçant, comme l'ont fait Meerwein (1), ainsi que l'un de

(1) Meerwein, *Lieb. Ann.*, t. 419, p. 121.

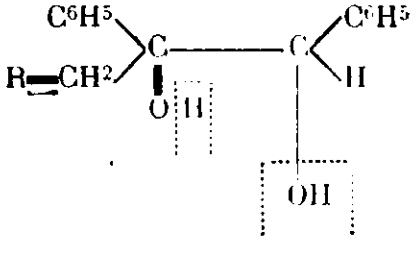
nous (1), au point de vue de la théorie de l'affinité variable, on peut dire que la quantité d'affinité échangée par un CH^3 avec le carbone voisin c.-à-d. sa « capacité affinitaire (2) » est plus grande que celle d'un atome d'hydrogène. Il reste au carbone lié au CH^3 moins d'affinité disponible pour conserver son oxhydryle, et c'est pour cette raison que cet oxhydryle s'élimine.

En représentant les affinités « renforcées » par des traits courts et gros, et les « liaisons affaiblies » par des lignes allongées et fines, nous arrivons à la représentation graphique suivante pour la distribution des affinités dans la méthylhydrobenzoïne :



Si nous remplaçons maintenant l'un des atomes d'hydrogène du groupe CH^3 par un radical qui, dans cet ordre d'idées, possède une grande « capacité affinitaire », les conditions d'équilibre et la distribution des forces dans la molécule seront profondément modifiées.

Soit R un radical à grande « capacité affinitaire »; la quantité d'affinité dont dispose l'atome de carbone auquel il est lié sera de ce fait sensiblement diminuée ; l'atome de carbone voisin, porteur de l'OH, sera donc plus riche en affinité et maintiendra l'oxhydryle plus énergiquement :



Si la différence entre la quantité d'affinité employée par le radical R-CH^2- et celle de l'atome d'hydrogène devient suffisamment grande, il peut arriver, comme dans le schéma ci-dessus, que l'oxhydryle secondaire soit lié plus faiblement que le tertiaire et que ce soit lui qui s'élimine au cours de la déshydratation. Il en résultera évidemment une transposition semipinacolique.

(1) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 9.

(2) L'un de nous, dans un mémoire antérieur (ce *Bull.*, t. **25**, p. 10), a employé l'expression « capacité de saturation » tandis que Meerwein a adopté le mot difficilement traduisible de « Affinitats beanspruch ».

Tel semble être le cas de la benzylhydrobenzoïne; la quantité d'affinité employée par le groupe C^6H^5-CH^2- serait donc moindre que celle nécessitée par un atome d'hydrogène.

Si, maintenant, nous faisons $R = CH^3$ de manière à substituer CH^3-CH^2- (éthyle), c'est-à-dire si nous remplaçons l'un des atomes d'hydrogène du groupe CH^3 de la méthylhydrobenzoïne par un second méthyle dont la « capacité affinitaire » est plus grande que celle d'un atome d'hydrogène, mais moindre (1) que celle d'un groupe C^6H^5, la liaison entre le chaînon acyclique et le carbone porteur de l'oxhydryle tertiaire sera affaiblie comparativement à celle de la méthylhydrobenzoïne, sans toutefois atteindre le degré d'affaiblissement réalisé dans la benzylhydrobenzoïne. L'oxhydryle tertiaire sera donc renforcé dans la même proportion. Il en résultera, évidemment, un état de distribution des forces qui sera intermédiaire entre les deux cas extrêmes envisagés plus haut. Le degré de stabilité des deux oxhydryles pourra être du même ordre de grandeur et la déshydratation s'effectuera alors dans les deux directions possibles. Si nous allongeons encore la chaîne, en introduisant à son extrémité de nouveaux groupes CH^3, nous arriverons à une série de radicaux normaux pour lesquels les conditions d'affinité seront du même ordre que pour C^2H^5. Toutefois, comme l'a montré Meerwein et comme il est facile de s'en rendre compte d'après les formules suivantes :

$$CH^3{-}CH^2{-} \qquad CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-} \qquad CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}$$

les radicaux pairs devront posséder une « capacité affinitaire » moindre que celle des radicaux impairs. Il faut, par conséquent, s'attendre à ce que la déshydratation se fasse dans les deux sens possibles, mais avec alternance périodique dans la proportion des deux cétones formées. Les glycols contenant des radicaux pairs devront donner plus de cétone transposée, tandis que les glycols à radicaux impairs devront donner plus de cétone non-transposée.

Les essais, effectués jusqu'à présent, montrent qu'en effet, quand on passe de la méthylhydrobenzoïne à ses homologues normaux, la réaction s'oriente dans les deux sens et on obtient des

(1) L'un de nous, se basant sur une observation signalée autrefois par lui, à savoir que les cétones du type $\begin{smallmatrix}Ar\\R\end{smallmatrix}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ se comportent vis-à-vis du bisulfite de soude comme les cétones $\begin{smallmatrix}R\\R\\R\end{smallmatrix}{>}C\text{-}CO\text{-}CH^3$ (pas de combinaison) alors que les cétones $\begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ se combinent facilement à ce réactif, a toujours admis que le phényle représente approximativement deux radicaux acycliques (*Ann. chim. Phys.* [8], t. **10**, p. 364 en renvoi).

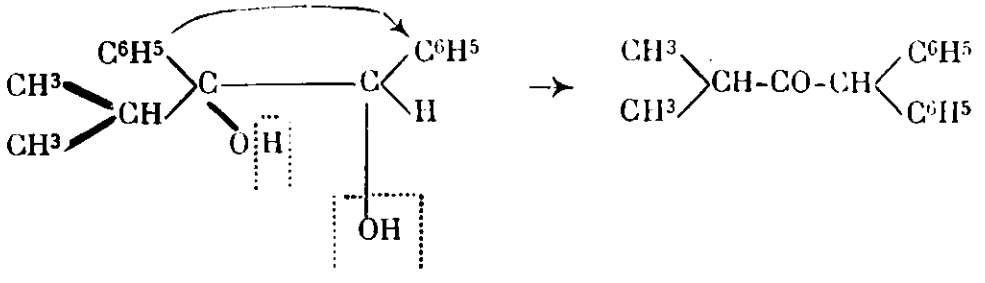
mélanges des deux cétones. Mais il nous est impossible de dire actuellement si, conformément aux prévisions théoriques, il y a en réalité des oscillations périodiques dans les quantités des deux isomères formés Les méthodes de séparation employées jusqu'à présent ne permettent pas une estimation suffisamment exacte de la quantité des deux produits de la réaction.

§ 2. — Application de la théorie de l'affinité variable aux alcoylhydrobenzoïnes à chaîne ramifiée. Prévisions et faits observés. Étude de l'action de l'acide sulfurique concentré.

Sans vouloir attribuer aux considérations exposées ci-dessus plus d'importance qu'elles ne méritent et après les avoir envisagées tout d'abord comme guide dans la poursuite de nos travaux, nous avons, néanmoins, cherché à en tirer toutes les conséquences logiques afin de les soumettre au contrôle de l'expérience.

On pouvait, en particulier, s'attendre à des résultats intéressants en étudiant les alcoylhydrobenzoïnes à chaîne ramifiée. En effet, si au lieu d'introduire les groupes CH^3 à l'extrémité de la chaîne, comme nous l'avons fait plus haut, nous essayons de les fixer sur le premier atome de carbone de la chaîne aliphatique, nous arriverons à une distribution toute différente de l'affinité.

Introduisons, p. ex. un deuxième CH^3 dans le groupe CH_3-CH_2-, de façon à obtenir le groupe isopropyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH$-. La capacité de saturation du C^2H^5- qui est déjà affaiblie, en comparaison de CH^3, le sera encore davantage, car les deux CH^3 viennent concentrer leur influence sur le même carbone. L'affinité entre le groupe isopropyle et le reste de la molécule doit donc être très faible (1). Nous avons vu plus haut que l'affaiblissement réalisé dans le groupe CH^3-CH^2- par la substitution d'un seul CH^3 était déjà suffisante pour provoquer l'apparition de la transposition semi-pinacolique. Dans le cas de l'isopropyle ce dernier phénomène devrait donc être encore plus favorisé, comme le montre le schéma suivant :



Si on admet les données exposées plus haut, il en résulterait qu'un groupe

On devrait donc s'attendre à la formation, sinon exclusive, toutefois prépondérante de la cétone transposée.

De même, si nous introduisons un CH^3 dans la chaîne C_3H_7-, de manière à former le radical isobutyle, nous devrions nous attendre à un renforcement de la liaison entre ce radical et le reste de la molécule, comme il est facile de s'en rendre compte d'après les formules suivantes :

$$CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-} \qquad (CH^3)^2CH{-}CH^2{-}$$

Radical à affinité renforcée. Renforcement encore plus grand de l'affinité.

Pour l'isobutylhydrobenzoïne, il faut donc s'attendre à une diminution de la tendance à la transposition semipinacolique et à la prédominance de la déshydratation vinylique.

Par contre, le radical isoamyle doit présenter, dans cet ordre d'idées, une affinité affaiblie, en comparaison du radical butyle normal :

$$CH^3{-}CH{-}CH^2{-}CH^2{-} \qquad (CH^3)^2CH{-}CH^2{-}CH^2{-}$$

Radical à affinité affaiblie. Radical à affinité encore plus affaiblie.

Pour l'isoamylhydrobenzoïne on devrait, par conséquent, s'attendre à un renforcement de l'oxhydryle tertiaire et à une « tendance plus grande » à la transposition semipinacolique, d'où une augmentation de la quantité de cétone transposée. Toutefois, il faut noter qu'on ne peut guère appliquer ces idées d'une manière rigoureuse et schématique et que dans les longues chaînes il doit se produire une sorte d'équilibre des influences réciproques des atomes. Ces diverses considérations nous ont amenés à entreprendre l'étude expérimentale des alcoylhydrobenzoïnes à chaîne ramifiée.

Nous ferons remarquer, dès à présent, que nos résultats ont été, dans leurs grandes lignes, d'accord avec les prévisions théoriques.

Voici, en effet, les faits que nous avons observés. L'*isopropylhydrobenzoïne*, soumise à la déshydratation par l'acide sulfurique concentré et froid, nous a donné, comme unique produit, la cétone transposée, c'est-à-dire la diphényl-1.1-méthyl-3-butanone $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)^2$. L'identification a été faite par comparaison directe avec la cétone préparée par oxydation de l'alcool

isopropyle aurait, approximativement, la même capacité de saturation qu'un radical benzyle.

secondaire correspondant, obtenu lui-même par l'action de $(CH^3)^2CH-Mg-Br$ sur l'aldéhyde diphénylacétique :

$$(C^6H^5)^2CH-CHO + (CH^3)^2CH-MgBr \rightarrow (C^6H^5)^2CH-CHOH-CH(CH^3)^2$$

$$\downarrow$$

$$(C^6H^5)^2CH-CO-CH(CH^3)^2$$

De plus, pour exclure tout doute possible, nous avons préparé la cétone isomère, l'isopropyldésoxybenzoïne qui se forme facilement, en traitant la désoxybenzoïne par l'éthylate de sodium et le bromure d'isopropyle.

Tous nos efforts pour découvrir cette cétone parmi les produits de déshydratation de l'isopropylhydrobenzoïne ont été vains, de sorte que nous nous croyons autorisés à affirmer que cette déshydratation se fait dans un sens unique et exactement conforme à celui prévu par la théorie.

L'*isobutylhydrobenzoïne* a déjà été étudiée par l'un de nous en collaboration avec M. Zive (1) ; il avait été constaté que l'acide sulfurique concentré donne, avec un rendement de 80 0/0, l'isobutyldésoxybenzoïne, mais la question de savoir si ce corps est l'unique produit de la déshydratation n'avait pas été résolue. En reprenant cette étude nous avons commencé par effectuer la synthèse de la cétone isomère $(C^6H^5)^2CH-CO-CH^2-CH(CH^3)^2$ afin de faciliter sa recherche parmi les produits de déshydratation. Nous l'avons obtenue (2) de la même manière que l'homologue inférieur, à savoir par l'action de l'aldéhyde diphénylacétique sur le bromure d'isobutylmagnésium et oxydation de l'alcool secondaire formé :

$$(C^6H^5)^2CH-CHO + (CH^3)^2CH-CH^2-MgBr \rightarrow$$

$$(C^6H^5)^2CH-CHOH-CH^2-CH(CH^3)^2$$

$$\downarrow$$

$$(C^6H^5)^2CH-CO-CH^2-CH(CH^3)^2$$

Or, l'étude minutieuse des eaux-mères du produit de déshydratation de l'isobutylhydrobenzoïne nous a démontré l'absence de

(1) Orékhoff et Zive, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 185.

(2) D'autre part, nous avons obtenu la même cétone, en déshydratant par l'acide sulfurique concentré, le glycol isomère, dont nous avons fait la synthèse :

$$(C^6H^5)^2C.OH-CHOH-CH^2CH(CH^3)^2 \rightarrow (C^6H^5)^2CH-CO-CH^2-CH(CH^3)^2$$

cette deuxième cétone. Il s'ensuit que la déshydratation de ce glycol par l'acide concentré se fait dans un sens unique et que, dans ce cas, l'influence du radical isobutyle est comparable à celle du groupe méthyle (déshydratation vinylique sans transposition).

Quant à l'*isoamylhydrobenzoine*, que nous avons préparée par action du bromure d'isoamylmagnésium sur la benzoïne :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 + C^5H^{11}MgBr \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!>COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

nous avons trouvé que sa déshydratation par l'acide sulfurique concentré donne un mélange, contenant environ 2/3 de cétone non transposée (isoamyldésoxybenzoïne), à côté d'un tiers environ de la cétone isomère $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$. Les deux produits ont été identifiés par comparaison directe avec des cétones préparées par synthèse.

On obtient donc, dans ce cas, la même proportion des deux isomères que celle qu'a trouvée M. Billard (1) dans le cas de la *n*-butylhydrobenzoïne. Toutefois, comme les méthodes de séparation ne sont pas très rigoureuses et comme, d'autre part, on peut penser que dans les longues chaînes les actions réciproques des atomes se trouvent atténuées, la manière de se comporter de ce glycol n'est pas en contradiction avec les idées exposées plus haut.

En définitive l'étude de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les alcoylhydrobenzoïnes nous montre que ce réactif ne donne *jamais* lieu à la transposition hydrobenzoïnique, mais seulement à la transposition semipinacolique et à la déshydratation vinylique.

Ces résultats nous montrent également l'influence exercée par la nature de la chaine acyclique en raison de sa capacité affinitaire. Plus cette capacité est faible, plus l'oxhydryle secondaire voisin devient stable et mieux se manifeste la tendance à la transposition semipinacolique par suite de l'élimination de l'oxhydryle secondaire. Inversement, à mesure que cette capacité augmente, la stabilité de l'oxhydryle tertiaire diminue et devient plus faible que celle de l'oxhydryle secondaire; il y a alors déshydratation vinylique.

C'est donc à ces variations des stabilités relatives des deux oxhydryles qu'il faut attribuer l'orientation différente de la réaction, suivant que la chaîne acyclique possède pour sa liaison avec le carbone voisin une plus ou moins grande capacité affinitaire.

Nous allons voir qu'il en est de même dans l'action des acides dilués, avec cette différence cependant que, dans ce cas, l'élimi-

(1) Billard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 429.

nation de l'oxhydryle tertiaire entraine presque toujours la transposition hydrobenzoïnique, tandis que dans le cas de l'acide sulfurique concentré, elle entraîne toujours la déshydratation vinylique.

§ 3. — Étude de l'action des acides dilués à chaud.

Nous avons rappelé au début de la partie théorique de ce mémoire que l'action des acides dilués à chaud sur les alcoylhydrobenzoïnes, donne comme produit *principal*, l'aldéhyde diphénylalcoylacétique correspondante résultant d'une transposition hydrobenzoïnique.

Cependant, dans quelques cas, on a pu constater, à côté de ce produit principal, la formation de petites quantités de produits cétoniques.

C'est ainsi que M. Billard (*l. c.* p. 438) a trouvé dans la déshydratation de la *n*-propylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique dilué, à côté de l'aldéhyde diphénylpropylacétique, une faible quantité de diphénylpentanone $(C^6H^5)^2CH.CO.C^3H^7$, formée par suite d'une transposition semipinacolique.

M. Billard a également constaté parmi les produits de la déshydratation de la *n*-butylhydrobenzoïne, la présence d'une petite quantité de *n*-butyldésoxybenzoïne $(C^6H^5)(C^4H^9)CH.CO.C^6H^5$ formée par déshydratation vinylique (1).

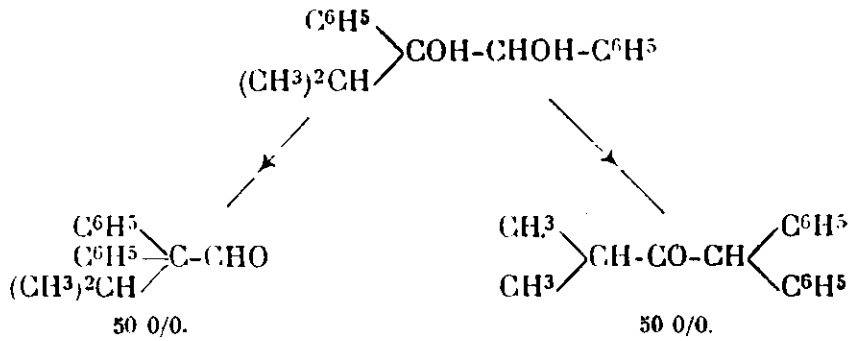
Toutefois, dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, ces produits cétoniques n'ont été observés qu'en très faible quantité et la réaction était principalement orientée vers la transposition hydrobenzoïnique avec formation d'aldéhydes trisubstituées.

Dans l'action de ce réactif sur l'isobutyl- et sur l'isoamylhydrobenzoïne, c'est-à-dire sur deux alcoylhydrobenzoïnes à chaîne primaire ramifiée, nous avons constaté que ces hydrobenzoïnes se comportent d'une manière normale, c'est-à-dire qu'elles donnent lieu à la formation exclusive d'aldéhydes trisubstitués. On voit donc que la ramification de la chaîne n'a eu aucun effet sur la marche de la déshydratation et qu'elle a même empêché la formation de produits secondaires.

Or, il n'en est plus de même avec les deux alcoylhydrobenzoïnes chez lesquelles la tendance à la transposition semipinacolique, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, est fortement pro-

(1) La théorie exposée ci-dessus ferait plutôt prévoir l'inverse, à savoir déshydratation vinylique de la propylhydrobenzoïne et transposition semipinacolique avec la butylhydrobenzoïne. Toutefois il s'agit là de produits formés en faible quantité et il n'est pas impossible que les isomères n'aient pas pu être isolés.

noncée, à savoir pour l'isopropyl- et pour la benzylhydrobenzoïne. La première nous a donné dans la déshydratation par l'acide sulfurique dilué, un produit constitué à parties égales par l'aldéhyde trisubstituée et par la cétone transposée; dans ce cas, les deux transpositions semipinacolique et hydrobenzoïnique ont donc eu lieu simultanément et en proportion égale :



Avec la benzylhydrobenzoïne la différence est encore plus marquée; ce glycol, déshydraté par l'acide sulfurique dilué et chaud, nous a donné comme produit unique, la triphénylacétone $(C^6H^5)^2CH.CO.CH^2C^6H^5$, c'est-à-dire le même produit que celui formé dans l'action de l'acide concentré et résultant d'une transposition semipinacolique.

Ces exemples nous montrent que l'action des acides dilués, quoique donnant lieu le plus souvent à la transposition hydrobenzoïque, peut, dans certains cas particuliers, conduire tantôt à la transposition semipinacolique, tantôt à la déshydratation vinylique.

Nous voyons donc que la chaîne acyclique exerce ici une influence de même ordre que dans l'action de l'acide concentré. Quand la capacité de saturation de cette chaîne est très faible, comme dans le cas de la benzylhydrobenzoïne, l'oxhydryle tertiaire devient de beaucoup le plus stable et c'est exclusivement la transposition semipinacolique qui a lieu. Dès que cette capacité tend à s'accroître, comme dans l'isopropylhydrobenzoïne, la stabilité de l'oxhydryle tertiaire diminue et devient sensiblement égale à celle de l'oxhydryle secondaire; il y a une sorte de balancement entre les mobilités des deux oxhydryles, ceux-ci interviennent simultanément dans la déshydratation et on obtient en quantités sensiblement égales les produits des deux types de transpositions.

Avec toutes les autres chaînes acycliques, la stabilité de l'oxhydryle tertiaire devient nettement moindre et c'est presque exclusivement cet oxhydryle qui s'élimine avec transposition hydrobenzoïnique.

§ 4. — Conclusions.

Les faits que nous venons d'exposer et les considérations que nous avons développées nous permettent de conclure que la chaîne alcoylée des alcoylhydrobenzoïnes exerce une influence très nette et très régulière sur le sens de la déshydratation. Suivant que la capacité de saturation de cette chaîne est plus ou moins forte, la réaction s'effectue dans deux sens opposés : dans le premier cas, c'est l'oxhydryle tertiaire qui s'élimine en donnant lieu à une déshydratation vinylique ou à une transposition hydrobenzoïnique, dans le second cas, c'est l'oxhydryle secondaire qui disparaît et il en résulte une transposition semipinacolique.

Cette règle générale établie, il convient d'observer que l'influence du réactif introduit des perturbations qui se manifestent de deux façons : d'une part, en modifiant inégalement la stabilité de l'un des oxhydryles (c'est le cas de l'acide concentré qui augmente parfois la stabilité de l'oxhydryle tertiaire alors que l'acide dilué ne la modifie pas) ; d'autre part, en faisant varier le mode d'élimination de l'oxhydryle tertiaire qui tantôt (acide dilué) emprunte l'hydrogène de l'oxhydryle voisin (transposition hydrobenzoïnique), tantôt (acide concentré) s'élimine avec l'hydrogène du carbone voisin (déshydratation vinylique).

On constate en effet que, pour une même alcoylhydrobenzoïne, les résultats fournis par l'action des deux réactifs ne sont pas toujours exactement concordants.

Or c'est surtout l'acide concentré (1) qui introduit ces perturbations. On est donc conduit à se demander si celles-ci ne sont pas dues à ce que l'acide concentré se combinerait (2) à l'oxhydryle secondaire en déterminant ainsi, d'une part, le renforcement de la stabilité de l'oxhydryle tertiaire, d'autre part, le blocage de l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire. On conçoit qu'une telle interprétation ne saurait être donnée que sous toutes réserves. Nous ne possédons aucun fait qui permette de contrôler rigoureusement un tel mécanisme.

Le seul fait qui parle en faveur d'une action spéciale de l'acide sulfurique concentré, c'est que ce réactif, mis en présence des alcoylhydrobenzoïnes, donne une coloration foncée que ne donne pas l'acide dilué et qui disparaît par affusion d'eau.

(1) La déshydratation de certains phényl-dialcoylglycols par la chaleur seule fournit les mêmes produits que l'acide dilué, on est ainsi amené à penser que cet acide n'introduit pas de perturbations.

(2) Faworski, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1913, t. **88**, p. 480.

En définitive, quelles que soient les perturbations apportées par le réactif et quelles que soient les causes de ces perturbations, l'influence qu'exerce la constitution de la chaine acyclique des alcoylhydrobenzoïnes sur le sens de la déshydratation de ces glycols est nettement établie, et ces faits apportent une confirmation nouvelle aux idées émises par Werner sur les variations de la capacité affinitaire des divers radicaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Série de l'isopropylhydrobenzoïne.

Méthyl-2-diphényl-3.4-butanediol-3.4 (*Isopropyl-hydrobenzoïne*) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ (CH^3)^2CH \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

Dans une solution éthérée de bromure d'isopropyl-magnésium, préparée avec 24 gr. de magnésium et 125 gr. de bromure d'isopropyle, on introduit par petites fractions 53 gr. de benzoïne finement pulvérisée (4 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. de benzoïne). La réaction est très vive, on la modère en plongeant le ballon de temps en temps dans l'eau froide. On laisse le mélange au repos pendant 24 heures et on décompose en versant sur de la glace pilée et en ajoutant SO^4H^2 au 1/5. La couche éthérée est décantée et les eaux sont épuisées 3 fois à l'éther. Les extraits éthérés, réunis, séchés sur du SO^4Na^2, sont distillés au B.-M. On obtient une masse huileuse, cristallisant rapidement par refroidissement. Le produit brut pèse 60 gr., mais le rendement en produit pur ne dépasse guère 30 à 32 gr. soit 45-50 0/0. Pour obtenir le glycol pur, on fait cristalliser le produit brut dans 2 fois son poids d'alcool chaud. Par refroidissement on obtient de grosses aiguilles dures et incolores, qui, après 2 cristallisations, fondent à 107-108°. Le glycol est très soluble dans l'éther et le benzène, moins soluble dans l'alcool froid, très peu dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,1490; CO^2, 0gr,4355; H^2O, 0gr,1066. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0, 79.68; H 0/0, 7.81. — Trouvé : C 0/0, 79.71; H 0/0, 8.00.

Déshydratation de l'isopropylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique concentré.

25 gr. de glycol finement pulvérisé sont lentement introduits dans 250 gr. d'acide sulfurique pur et concentré, refroidi dans la

glace. Le glycol se dissout avec une coloration jaune brunâtre. On laisse en contact pendant 1 heure, en agitant de temps en temps, et on verse dans 2 litres d'eau froide. Il se forme un précipité blanc cristallin qu'on enlève par agitation avec de l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis séchée donne par évaporation 22 gr. d'une huile, cristallisant rapidement par refroidissement. En essorant la masse cristalline sur des assiettes poreuses, on obtient 17 gr. de cristaux blancs, fusibles à 72-73°. Les assiettes poreuses, épuisées à l'éther, donnent encore 3 gr. du même produit. Il reste environ 2 gr. d'une huile ne cristallisant pas et ne se combinant pas à la semicarbazide. Les cristaux recueillis, recristallisés dans l'alcool chaud, donnent de belles aiguilles incolores P. F. 74-75°, identiques avec la diphénylméthylbutanone décrite plus loin. Un mélange des deux corps n'accuse pas d'abaissement du P. F. Par contre, un mélange du produit de déshydratation avec l'isopropyldésoxybenzoïne, fond déjà vers 45-50°. Le rendement total en isopropyldiphénylacétone est donc 20 gr., soit 87 0/0 du rendement théorique.

Déshydratation de l'isopropylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique dilué. (Aldéhyde diphénylisopropylacétique et 1.1-diphényl-3-méthylbutanone-2.)

On chauffe à reflux, pendant 10 heures, 35 gr. de glycol avec 400 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Le glycol se ramollit et se transforme finalement en une huile jaune claire. On dilue du même volume d'eau, on épuise à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2, on chasse l'éther au B.-M. et on distille le résidu dans le vide. La presque totalité du produit (30 gr. = 92 0/0 de la théorie) passe entre 185-195° sous 19 mm., en laissant un faible résidu goudronneux.

Le produit distillé cristallise partiellement par refroidissement. On étale la masse sur des assiettes poreuses et on obtient, après 24 h., 15 gr. (= 50 0/0 du produit total) d'une poudre cristalline blanche, F. à 73-74°. Ce corps cristallise dans l'alcool en belles aiguilles F. à 74-75° identiques à la 1.1-diphényl-3-méthylbutanone-2 obtenue par synthèse : un mélange de ces deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion. Par contre, un mélange de ce corps avec l'isopropyldésoxybenzoïne, fond déjà à 40-45°.

Examen de la partie huileuse du produit de déshydratation (aldéhyde diphénylisopropylacétique). — Les assiettes poreuses, ayant servi à l'essorage du produit, sont épuisées par l'éther.

Après évaporation du dissolvant, on obtient 15 gr. d'un produit huileux constitué par l'aldéhyde diphénylisopropylacétique qu'on purifie en passant par sa semicarbazone. Cette dernière se dépose après 48 heures de contact à froid en petits cristaux incolores qu'on fait cristalliser dans le benzène chaud. On obtient ainsi de fines aiguilles légères P. F. 190-191°.

Analyse. — Subst., 0gr,1596; CO^2, 0gr,4306; H^2O, 0gr,1046. — Subst., 0gr,1741; azote 21cc,6 à 18° et 758 mm. — Calculé pour $C^{18}H^{21}N^3O$: C 0/0, 73.22; H 0/0, 7.12; N 0/0, 14.24. — Trouvé : C 0/0, 73.58; H 0/0, 7.33; N 0/0, 14.49.

En hydrolysant la semicarbazone par chauffage avec SO^4H^2 au 1/5, on obtient l'aldéhyde pure sous forme d'un liquide à peine jaunâtre assez visqueux. Eb. = 184-186° sous 15 mm. $d_0^{15} = 1,0522$. *L'oxime* se forme par un chauffage de 8 h. avec un excès d'hydroxylamine en solution alcoolique, légèrement alcaline. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles brillantes, disposées en étoiles P. F. 93-94°.

Analyse. — Subst., 0gr,2083; azote 10cc,2 à 19° et 765 mm. — Calculé pour $C^{17}H^{18}NO$: N 0/0, 5.54. — Trouvé : N 0/0, 5.76.

Diphényl-1.1-méthyl-3-butanol-2 :

$(C^6H^5)^2CH-CHOH-CH(CH^3)^2$

Dans une solution éthérée d'isopropylmagnésium, préparée avec 7gr,2 de Mg et 37 gr. de bromure d'isopropyle, on laisse couler goutte à goutte 39 gr. d'aldéhyde diphénylacétique dilué de son volume d'éther (1 1/2 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. d'aldéhyde). La réaction est très vive; vers la fin il se forme un précipité gris cristallin. Après avoir chauffé 1 h. au B.-M., on décompose par la glace et l'acide sulfurique dilué, on épuise les eaux à l'éther, on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude, on évapore l'éther et on distille le résidu dans le vide.

La fraction principale (38 gr.) passe entre 185-195° sous 16 mm. (presque tout à 188-190°), sous forme d'une huile jaune clair, très visqueuse. Par une deuxième distillation, on obtient l'alcool tout à fait pur distillant à 188-189° sous 16 mm., et se présentant sous forme d'un liquide à peine jaunâtre, assez épais, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser.

Diphényl-1.1-méthyl-3-butanone-2 :

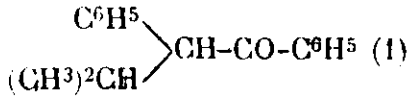
$(C^6H^5)^2CH-CO-CH(CH^3)^2$

On dissout 12 gr. de diphényl-méthylbutanol pur dans 100 cc. d'acide acétique cristallisable et on ajoute peu à peu 66 cc. d'une

solution de CrO^3 à 10 0/0 dans l'acide acétique. Le mélange s'échauffe légèrement; on le chauffe à légère ébullition jusqu'au virage au vert franc (5 min. environ) et on verse dans 1 litre d'eau, ce qui provoque la formation d'une émulsion laiteuse. On épuise à l'éther, la solution éthérée est lavée à la soude diluée, puis à l'eau; on sèche sur le sulfate de soude et on distille au B.-M. On obtient ainsi une huile presque incolore, qui cristallise partiellement après quelques heures de repos. On sèche les cristaux sur une plaque poreuse. Ils fondent à l'état brut vers 70-72°. La cétone cristallise dans l'alcool chaud en belles aiguilles incolores atteignant facilement 2-3 cm. de longueur, P. F. 74-75°; elle est très soluble dans le benzène et l'acide acétique, moins dans l'alcool froid et dans l'éther de pétrole. Un mélange de cette cétone avec l'isopropyldésoxybenzoïne fond à 45-50°. Rendement 5 gr.

Analyse. — 0gr,2498; subst., 0gr,7887 CO^2 et 0gr,1740 H^2O. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 7.56. — Trouvé : C 0/0, 86.01; H 0/0, 7.79.

Isopropyldésoxybenzoïne (*Méthyl-2-diphényl-3.4-butanone-4*) :



On dissout 2gr,3 de sodium dans 30 cc. d'alcool absolu, on ajoute 19gr,6 de désoxybenzoïne, puis 12 gr. de bromure d'isopropyle et on chauffe au B.-M. à reflux. La solution se colore en jaune et il se forme rapidement un dépôt de NaBr. Quand la réaction est devenue neutre (3 h. de chauffage environ), on ajoute de nouveau une solution de 2gr,3 de sodium dans 30 cc. d'alcool absolu ainsi que 15 gr. de bromure d'isopropyle et on chauffe jusqu'à neutralité (5 h. environ). Le mélange est ensuite versé dans 400 cc. d'eau, repris 2 fois à l'éther, la solution éthérée est séchée sur le sulfate de soude et distillée au B.-M. Le résidu huileux est soumis à une rectification dans le vide. Sous 18 mm. on recueille 2gr,7 entre 180-185° et 14gr,5 entre 185-195° (presque tout à 189-191°).

La première fraction est constituée par de la désoxybenzoïne non transformée. La deuxième cristallise par refroidissement et fond à l'état brut vers 67-69°. Le produit est très soluble dans l'alcool chaud, dans lequel il cristallise par refroidissement en belles aiguilles incolores P. F. 70-71°, très solubles dans le benzène et l'éther, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther de

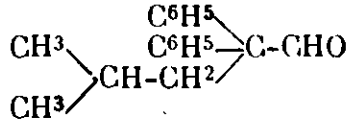
(1) Bischoff, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 346, qui a déjà décrit cette cétone, indique le P. F. 42°; cette indication est certainement erronée.

pétrole. Un mélange de ce corps avec la désoxybenzoïne fond à 40-42°.

Les essais de préparation de l'oxime ont été infructueux : malgré un chauffage prolongé avec une solution d'hydroxylamine en grand excès, nous avons retrouvé la cétone intacte.

II. — Série de l'isobutylhydrobenzoïne.

Déshydratation de l'isobutylhydrobenzoïne par l'acide oxalique (Aldéhyde diphénylisobutylacétique).



On fond 200 gr. d'acide oxalique dans son eau de cristallisation, on ajoute 40 gr. de glycol et on chauffe à légère ébullition pendant 6-7 heures. Le glycol se ramollit rapidement et se transforme peu à peu en une huile brune. On verse la masse chaude dans 2 litres d'eau, on reprend par l'éther, on lave la couche éthérée au carbonate de soude, puis à l'eau et on sèche sur SO^4Na^2. Après élimination de l'éther au bain-marie, on obtient une huile brune qu'on distille dans le vide. L'aldéhyde passe entre 195-205° sous 22 mm. sous forme d'une huile jaune claire, assez visqueuse. Rend^t 27 gr. Pour la purifier on passe par la semicarbazone. Cette dernière se dépose après 4-5 heures en gros cristaux incolores P. F. 147-148°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2346; CO^2, 0^{gr},6340; H^2O, 0^{gr},1626; subst., 0^{gr},1955; azote : cc. à 16° et 760 mm. — Calculé pour $C^{19}H^{23}N^3O$: C 0/0, 73.78; H 0/0, 7.44; N 0/0, 13.59. — Trouvé : C 0/0, 73.70; H 0/0, 7.75; N 0/0, 13.72.

Pour régénérer l'aldéhyde, on hydrolyse la semicarbazone par chauffage de 8 heures avec SO^4H^2 au 1/5. Après isolement, l'aldéhyde se présente sous forme d'une huile jaune claire. Eb. = 195-196° sous 15 mm. $d_0 = 1,035$.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2101; azote : 7^{cc},1 à 15° et 755 mm. — Calculé pour $C^{18}H^{21}NO$: N 0/0, 3.81. — Trouvé : N 0/0, 3.98.

Son oxime s'obtient régulièrement et cristallise dans l'alcool en petites aiguilles brillantes P. F. 153-154°.

Diphényl-1.1-méthyl-4-pentanediol-(1.2) :

$(C^6H^5)^2COH.CHOH.CH^2-CH(CH^3)^2$

Dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 63 gr. de bromobenzène et 9^{gr},6 de magnésium,

on laisse couler goutte à goutte 16 gr. d'isobutyl-α-oxyacétate d'éthyle dilué de son volume d'éther sec, soit 4 mol. de magnésien pour 1 mol. d'éther-sel. La réaction est assez vive; la solution reste claire. Pour terminer on chauffe 1 heure au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Le glycol reste sous forme d'une masse cristalline blanche qu'on fait cristalliser dans 75 cc. d'alcool chaud. Par refroidissement, le glycol se dépose en fines aiguilles argentées P. F. 139-140°. Très soluble dans le benzène, moins dans l'alcool froid. Rend^t 19 gr., soit 76 0/0 de la théorie.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1197; CO^2, 0^{gr},3520; H^2O, 0^{gr},0866. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^2$: C 0/0, 80.00; H 0/0, 8.14. — Trouvé : C 0/0, 80.20; H 0/0, 8.09.

Déshydratation du diphényl-1.1-méthyl-4-pentanediol par SO^4H^2 concentré. — Diphényl-1.1-méthyl-4-pentanone-(2).

On laisse tomber par petites portions 10 gr. de glycol pulvérisé dans 100 cc. d'acide sulfurique pur et concentré, refroidi dans la glace. Le glycol se dissout rapidement avec coloration jaune brunâtre. Après 1 heure de contact à froid, on verse dans 1 litre d'eau, on épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau, on la sèche sur SO^4Na^2 et on distille au bain-marie. La cétone reste sous forme d'une huile jaune claire, qui cristallise rapidement, en formant une masse cristalline blanche, P. F. 36-37°, très soluble dans tous les dissolvants usuels. On peut la faire cristalliser dans un peu d'alcool méthylique tiède. Elle se dépose lentement en fines aiguilles incolores. P. F. 37-38°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1943; CO^2, 0^{gr},6093; H^2O, 0^{gr},1372. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 7.94. — Trouvé : C 0/0, 85.52; H 0/0, 7.90.

La semicarbazone se dépose, après 48 heures de contact, sous forme d'une poudre microcristalline. On la purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. P. F. 168-169°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1551; azote : 18^{cc},0 à 18° et 766 mm. — Calculé pour $C^{17}H^{23}N^3O$: N 0/0, 13.59. — Trouvé : N 0/0, 13.72.

Diphényl-1.1-méthyl-4-pentanol-2 :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

Dans une solution éthérée de bromure d'isobutylmagnésium, préparée avec 41 gr. de C^4H^9Br et 7^{gr},2 de Mg, on laisse couler

goutte à goutte 39 gr. d'aldéhyde diphénylacétique, diluée de son volume d'éther (1 1/2 mol. de magnésien pour 1 mol. d'aldéhyde). On chauffe 2 heures au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie.

Le résidu huileux est rectifié dans le vide.

La majeure partie du produit passe entre 185-195° sous 16 mm. sous forme d'une huile jaune claire, très visqueuse. Le rendement est de 38 gr.

Nous avons utilisé, pour l'oxydation en cétone, le produit distillé une seule fois dans le vide, sans chercher à l'isoler à l'état tout à fait pur.

Diphényl-1.1-méthyl-4-pentanone-2 :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

23 gr. d'alcool secondaire sont dissous dans 200 cc. d'acide acétique, additionnés de 92 cc. d'une solution à 10 0/0 de CrO^3 dans CH^3COOH et chauffés à légère ébullition (1 1/2 atome d'oxygène pour 1 mol. d'alcool). Après quelques minutes d'ébullition, on verse la solution verte dans 2 litres d'eau, on reprend 2 fois par l'éther, on lave la solution éthérée à la soude diluée, puis à l'eau, on la sèche sur SO^4Na^2 et on distille au bain-marie. Le résidu huileux, rectifié dans le vide, donne environ 15 gr. d'une fraction 185-200° (sous 18 mm.) qui cristallise partiellement à la longue. Les cristaux, essorés sur une plaque poreuse, fondent vers 36-37°, sont extrêmement solubles dans les dissolvants usuels et sont identiques avec la cétone décrite plus loin. La semicarbazone se forme assez lentement; elle cristallise dans l'alcool en très petits cristaux blancs P. F. 168-169°.

III. — Série de l'isoamylhydrobenzoïne.

Diphényl-5.6-méthyl-2-hexanediol-5.6 (Isoamylhydrobenzoïne) :

$$\left.\begin{array}{l}(CH^3)^2.CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\ \qquad\qquad\qquad C^6H^5\end{array}\right\rangle COH\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

Dans une solution éthérée de bromure d'isoamylmagnésium préparée avec 113 gr. de bromure d'iso-amyle et 18 gr. de magnésium, on laisse tomber (par portions de 2-3 gr.) 53 gr. de benzoïne pulvérisée (3 mol. de magnésien pour 1 mol. de benzoïne). La

réaction est très vive et la benzoïne se dissout rapidement. On chauffe 1 heure au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 au 1/5. Une partie du glycol formé se dépose sous forme d'une poudre cristalline; on ajoute suffisamment d'éther pour la dissoudre, on décante la couche éthérée, on la sèche sur SO^4Na^2 et on distille au bain-marie. Le glycol reste sous forme d'une masse cristalline qu'on dissout dans 150 cc. d'alcool chaud. Par refroidissement le glycol cristallise en fines aiguilles incolores; très solubles dans le benzène et l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther. P. F. 127-128°. Rend 60 gr., soit 84 0/0 de la théorie.

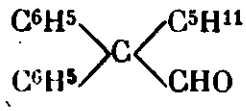
Analyse. — Subst., 0gr,2176; CO^2, 0gr,6416; H^2O, 0gr,1626. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$: C 0/0, 80.28; H 0/0, 8.45. — Trouvé : C 0/0, 80.41; H 0/0, 8.36.

Déshydratation de l'isoamylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique concentré.

On introduit 20 gr. de glycol finement pulvérisé, par petites portions et en agitant bien, dans 200 cc. de SO^4H^2 pur et concentré, refroidi à 0°. Le glycol se dissout rapidement avec une coloration rouge violacée, qui vire au rouge sang. Après 1 heure de contact, on verse dans 2 litres d'eau et on reprend le produit huileux déposé par l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. On obtient ainsi 18 gr. (soit 96 0/0 de la théorie) d'un produit huileux, qui cristallise partiellement après 24 heures de repos à froid. On étale la masse cristalline, mélangée d'huile, sur des assiettes poreuses. Après 24 h. on enlève le produit cristallisé (11 gr.); il fond à 61-62° et cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores P. F. 62-63°, identifiées avec l'isoamyldésoxybenzoïne (un mélange des deux produits fond également à 62-63°).

Examen de la partie huileuse. — Les assiettes, ayant servi pour sécher les cristaux d'isoamyldésoxybenzoïne, sont brisées en petits morceaux et épuisées à l'éther. La solution éthérée donne, après l'élimination du dissolvant, 7 gr. d'huile que l'on traite par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Après 48 heures de repos on obtient un abondant dépôt de cristaux de semicarbazone. Celle-ci cristallise dans l'alcool en gros cristaux cubiques P. F. 139-140°, identiques avec la semicarbazone de la 1.1-diphényl-5-méthylhexanone-2, décrite plus loin. Un mélange des deux produits ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

Déshydratation de l'isoamylhydrobenzoïne par l'acide oxalique (Aldéhyde diphénylisoamylacétique).



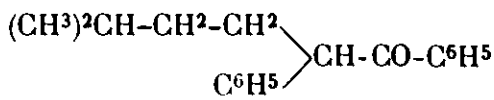
On fond 300 gr. d'acide oxalique dans son eau de cristallisation, on ajoute 60 gr. de glycol et on chauffe pendant 7-8 heures à légère ébullition. Le glycol se transforme rapidement en une huile jaune. On verse la masse encore chaude dans 2 litres d'eau et on épuise à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées au carbonate de soude, puis à l'eau, séchées sur SO^4Na^2 et distillées au bain-marie. Le résidu huileux est rectifié dans le vide. L'aldéhyde passe entre 205-210° (sous 17 mm.) sous forme d'une huile jaune claire, assez visqueuse, en laissant un assez fort résidu goudronneux. Le rendement est de 40 gr., soit 71 0/0 de la théorie.

La *semicarbazone* se forme assez lentement; on laisse en contact pendant plusieurs jours, on précipite par addition d'eau et on fait cristalliser le précipité pâteux soit dans l'alcool, soit dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Poudre cristalline blanche. P. F. 133-134°.

Analyse. — Subst., 0gr,1221; azote : 13cc,7 à 16° et 768 mm. — Calculé pour $C^{20}H^{25}N^3O$: N 0/0, 13.30. — Trouvé : N 0/0, 13.39.

La déshydratation de l'isoamylhydrobenzoïne par SO^4H^2 au 1/5 bouillant, donne la même aldéhyde, mais le rendement est bien moins bon à cause de la formation d'une quantité abondante de produits goudronneux.

Diphényl-5.6-méthyl-2-hexanone-6 (Isoamyldésoxybenzoïne) :



On dissout 2gr,3 de sodium dans 50 cc. d'alcool absolu, on ajoute 19 gr. de désoxybenzoïne, puis 15 gr. de bromure d'isoamyle et on chauffe au bain-marie à reflux. Il se forme rapidement un précipité de NaBr. Quand au bout de 2 heures la réaction est devenue neutre, on ajoute encore 15 gr. de bromure d'isoamyle, ainsi qu'une solution de 2gr,3 de sodium dans 50 cc. d'alcool et on chauffe de nouveau jusqu'à neutralité. On verse la masse dans 500 cc. d'eau, on reprend à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 et on distille l'éther au bain-marie. Il reste une huile jaune claire qu'on

rectifie dans le vide. Il passe d'abord 3-4 gr. de désoxybenzoïne non transformée, puis vers 200-208° sous 20 mm., 17 gr. d'amyldésoxybenzoïne. Cette fraction, qui se solidifie entièrement par refroidissement, est purifiée par une ou deux cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles incolores P. F. 62-63° (un mélange de ce corps avec la désoxybenzoïne fond déjà vers 40-42°), très solubles dans la plupart des dissolvants usuels.

Analyse. — Subst., 0gr,1689; CO^2, 0gr,5300; H^2O, 0gr,1271. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 8.27. — Trouvé : C 0/0, 85.58; H 0/0, 8.23.

La semicarbazone de cette cétone se forme très lentement; elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles P. F. 127-128°.

Diphényl-1.1-méthyl-5-hexanol-2 :

$(C^6H^5)^2CH\text{-}CHOH.CH^2.CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$

Dans une solution éthérée de bromure d'isoamylmagnésium, préparée avec 7gr,2 de Mg et 45 gr. de bromure d'isoamyle, on laisse couler goutte à goutte 39 gr. d'aldéhyde diphénylacétique, dilué de son volume d'éther (1 1/2 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. d'aldéhyde). La réaction est très vive; on la termine par un chauffage de 2 h. au bain-marie. On décompose par la glace et SO^4H^2 dilué et on épuise à l'éther. L'alcool secondaire reste, après l'élimination de l'éther, sous forme d'une huile jaune, que l'on rectifie dans le vide. La majeure partie du produit passe entre 215-225° sour 27 mm. Par une nouvelle rectification on obtient l'alcool pur, distillant à 218-220° sous 26 mm. Il se présente sous forme d'une huile jaune claire, très visqueuse, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser. Rendt 38 gr., soit 70 0/0 de la théorie.

Diphényl-1.1-méthyl-5-hexanone-2 :

$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$

On dissout 17gr,8 de diphénylméthylhexanol dans 150 cc. d'acide acétique cristallisable, on ajoute 133 cc. d'une solution de CrO^3 dans l'acide acétique à 10 0/0 (2 atomes d'oxygène pour 1 mol. d'alcool secondaire) et on chauffe à légère ébullition. La couleur vire rapidement au vert franc; après 5 min. de chauffage, on verse dans 1 litre d'eau et on épuise à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées au carbonate de soude, puis à l'eau, séchées sur SO^4Na^2 et distillées au bain-marie. Le résidu huileux est rectifié dans le vide. Sous 21 mm. on isole environ 9 gr. d'une

fraction 200-210°, constituée par la cétone cherchée. Pour isoler celle-ci à l'état pur on la transforme en semicarbazone. La cétone brute est dissoute dans une quantité suffisante d'alcool et additionnée de la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Après 24 heures de repos, la solution, claire au début, donne un abondant dépôt de cristaux de semicarbazone. L'eau-mère alcoolique donne, par addition d'eau, une nouvelle quantité de semicarbazone. Le rendement total est de 9gr,5.

La semicarbazone cristallise dans l'alcool en gros cristaux cubiques. P. F. 139-140°.

Analyse. — Subst., 0gr,1468. — N : 16cc,4 à 15° et 762 mm. — Calculé pour $C^{20}H^{25}N^3O$: N 0/0, 13.00. — Trouvé : N 0/0, 13.27.

Pour régénérer la cétone on chauffe à reflux 10 gr. de semicarbazone avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Après 2 heures de chauffage, la semicarbazone se transforme en une huile épaisse, qu'on isole par l'éther. La cétone reste après élimination du dissolvant sous forme d'une huile jaune claire, que nous n'avons pas pu obtenir à l'état cristallisé.

(Hôpital Boucicaut.)

N° 21. — Sur le bornéol obtenu à partir du magnésien du chlorhydrate de pinène, par **MM. G. VAVON** et **A. L. BERTON.**

(28.12.1922.)

En 1904, MM. Barbier et Grignard (1) préparent pour la première fois le magnésien du chlorhydrate de pinène et, par oxydation, obtiennent de petites quantités d'un alcool fondant à 204°, de faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -1°,6$, que ces savants identifient avec le bornéol.

En 1906, Hesse (2) publie un mémoire sur le chlorhydrate de pinène et le chlorhydrate de camphène, contenant en particulier une étude détaillée des produits obtenus par oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène gauche. A côté d'hydrodicamphène droit $C^{10}H^{17}$-$C^{10}H^{17}$ (10 à 20 0/0), de traces de camphène et de camphane, on obtient comme produit principal de la réaction un alcool dans lequel l'auteur dose l'isobornéol par le procédé suivant : on chauffe cet alcool avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique ; si on se maintient dans des conditions déterminées de

(1) *Bull.*, 1904, p. 840.
(2) *D. ch. G.*, t. 39, p. 1127.

concentration, température et temps, l'isobornéol seul s'éthérifie, et non le bornéol. Un dosage de méthoxyle permet alors de calculer la proportion d'isobornéol. Dans quelques cas seulement, Hesse trouve de l'isobornéol et toujours en petite quantité, 5 à 8 0/0. L'alcool obtenu n'a qu'un faible pouvoir rotatoire ; ainsi à partir d'un chlorhydrate $[\alpha]_D = -26°$ on a pour l'alcool $[\alpha]_D = -11°,6'$ au lieu de $[\alpha]_D = -37°$ pour le bornéol naturel. Il est intéressant, pour ce qui va suivre, de donner les raisons invoquées par l'auteur afin d'expliquer cette faible activité du bornéol de synthèse : pour Hesse ce bornéol gauche contiendrait de l'hydrodicamphène droit bien que celui-ci ait été éliminé par entraînement à la vapeur d'eau du bornéol et cristallisation de celui-ci. De plus, le chlorhydrate point de départ serait partiellement racémisé, racémisation produite pendant l'action de l'acide chlorhydrique sur le pinène. De ces deux causes résulterait la faible rotation du bornéol.

MM. Barbier et Grignard, au cours de leurs travaux sur le chlorhydrate liquide de pinène (1) et sur les acides camphane-carboniques (2), considèrent l'alcool formé par l'oxydation du magnésien du chlorhydrate solide comme un mélange de bornéol et d'isobornéol, sans toutefois indiquer les proportions relatives de ces deux constituants.

M. Darmois (3), dans un travail sur le bromhydrate de pinène droit fait à partir de l'α pinène pur de l'essence d'Alep, obtient, par oxydation du magnésien, un alcool de faible rotation. $[\alpha]_{578} = +9°,5$. Par des mesures de dispersion rotatoire et par oxydation de cet alcool en camphre, M. Darmois établit nettement qu'il est formé d'un *mélange à parties sensiblement égales de bornéol et d'isobornéol.* Ces conclusions sont en désaccord avec celles de Hesse. Or le fait de partir de bromhydrate au lieu de chlorhydrate ne nous parut pas être une raison suffisante pour justifier une telle divergence dans les résultats. L'un de nous (4) a en effet montré que l'*on peut calculer à priori* le pouvoir rotatoire du chlorhydrate et du bromhydrate obtenus à partir de mélanges à proportions variables d'α pinène droit et gauche et de β pinène gauche (5). Il existe un rapport constant entre les pouvoirs rotatoires du chlor-

(1) *Bull.*, 1910, p. 342.
(2) *Bull.*, 1914, p. 26.
(3) *Ann. Chim.*, 1911.
(4) *C. R.*, t. **150**, p. 1428.
(5) Ces résultats pour le bromhydrate ont été retrouvés récemment par M. Pariselle, *C. R.*, t. **172**, p. 1496.

hydrate et du bromhydrate obtenus à partir d'un même échantillon d'essence. Un tel parallélisme dans l'action des 2 hydracides semble peu conciliable avec le fait d'une isomérisation importante que produirait l'acide chlorhydrique et non l'acide bromhydrique. Ces considérations nous ont amené à reprendre l'étude de la question.

Cette étude, dont les principaux résultats ont été exposés succinctement aux C. R. (1), nous a conduit à la conclusion suivante : *le produit normal de l'oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène est non le bornéol, mais bien un mélange de bornéol et d'isobornéol contenant ce dernier à dose massive.*

Nous exposerons successivement :

A. — La préparation de l'alcool.

B. — Son analyse par la dispersion rotatoire.

C. — Sa transformation en camphre.

D. — Les variations de son pouvoir rotatoire en fonction de la nature du solvant.

E. — L'isomérisation de l'alcool sodé en bornéol sodé.

F. — Les variations de la composition de l'alcool en fonction du mode opératoire.

A. — *Préparation de l'alcool.*

Nous sommes partis d'essence de térébenthine française dont nous avons pris la fraction 155°-163° $[\alpha]_{578} = -39°,50$. Cette fraction est constituée par un mélange d'α pinène gauche légèrement racémisé (8 à 10 0/0) et de β pinène gauche non racémisé (Darmois, *loc. cit.*) ; ces 2 carbures donnent le même chlorhydrate (à la légère racémisation près du point de départ) nous n'avons pas cherché à les séparer.

Un courant rapide d'acide chlorhydrique sec est envoyé à refus dans l'essence refroidie par de la glace. Le solide obtenu, essoré, est purifié par 2 cristallisations dans l'alcool. Il fond à 126°-128° et a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -32°$ (dans l'éther).

Pour faire le magnésien nous avons suivi la technique suivante : sur l'atome de magnésium en tournure on met un peu de bromure d'éthyle dissous dans l'éther, puis, la réaction amorcée, on fait tomber goutte à goutte une solution de une molécule de chlorhydrate dans 350 gr. d'éther anhydre. Le ballon est agité d'une façon continue sur l'appareil imaginé à cet effet par M. Grignard (2). Quand la réaction parait terminée on chauffe encore pendant

(1) *C. R.*, t. **175**, p. 369.
(2) *Bull.*, 1913, t. **13**, p. 952.

une heure à l'ébullition de l'éther. Après refroidissement, on remplit le ballon d'oxygène sec ; on le maintient en communication avec un flacon Deville plein de ce gaz ; on agite à nouveau. L'absorption se fait peu à peu ; on suit la réaction par une simple lecture de volume et si on prend la précaution d'opérer dans l'azote dès le début de l'expérience, on a une valeur approchée de la quantité d'alcool formée d'après le volume d'oxygène absorbé.

L'oxydation terminée, on décompose le magnésien à la façon habituelle, on décante la solution éthérée, chasse l'éther et entraîne à la vapeur d'eau. L'hydrodicamphène reste dans le ballon ; l'isobornéol et le bornéol sont entraînés avec des traces de camphène et de camphane. On purifie cet alcool par cristallisation dans l'éther de pétrole. Le rendement est d'environ 70 0/0 de la théorie ; il fond vers 203-204° (non corrigé) ; son pouvoir rotatoire pour la raie $\lambda = 578$ oscille entre $-8°$ et $-11°$ selon les expériences.

Remarque. — Sauf indication contraire tous les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans l'éther ; dans ce solvant ils sont en effet indépendants de la concentration pour le bornéol, l'isobornéol et le camphre (Darmois). Les mesures sont faites avec la lumière de l'arc au mercure ce qui permet d'avoir d'emblée les pouvoirs rotatoires pour les 2 raies $\lambda = 578$ et $\lambda = 436$ et par suite la dispersion $\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}}$ laquelle est *constante pour un corps même quand il se racémise* et peut servir à le caractériser. Pour avoir le pouvoir rotatoire pour la raie jaune du sodium, il suffit de diminuer $[\alpha]_{578}$ de 4 0/0 de sa valeur environ.

B. — *Analyse de l'alcool par la dispersion rotatoire.*

Nous avons d'abord cherché à fractionner le produit obtenu. L'emploi de la cristallisation dans l'éther de pétrole ne nous donna pas de bons résultats : les dépôts successifs présentant des pouvoirs rotatoires trop peu différents. Nous nous sommes alors adressés à la méthode de Montgolfier (1) basée sur l'hydrolyse des bornéo et isobornéo carbonates de sodium, ce dernier s'hydrolysant plus lentement.

200 gr. de l'alcool sont dissous dans un litre de pétrole 100°-130° ; on ajoute du sodium en léger excès (35 gr. au lieu de 30 gr.) ; on chauffe pendant 6 à 7 heures dans une atmosphère d'azote (afin d'éviter l'oxydation de l'alcool sodé en camphre sodé). On décante

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1878.

pour enlever le sodium qui n'a pas réagi et on envoie un courant de CO^2 sec; le mélange se prend bientôt en masse: quand l'absorption est terminée on ajoute de l'eau glacée, on agite rapidement et décante la couche aqueuse. L'hydrolyse se fait peu à peu en régénérant l'alcool; on recueille de temps en temps le précipité formé, qu'on essore, sèche et fait cristalliser dans l'éther de pétrole.

Voici les résultats obtenus à partir d'un alcool $[\alpha]_{578} = -11°,20$ et $[\alpha]_{436} = -23°,20$:

	Poids.	Point de fusion.	$[\alpha]_{578}$.	$[\alpha]_{436}$.
1re Fraction après 30 minutes....	32gr	201-205°	— 24°40	— 49°30
2e — 2 h. 15 m.....	17	202-203	— 30,90	— 42,60
3e — 5 h. 15 m.....	11	201-203	— 17,90	— 36,80
4e — 24 heures.....	18	206-207	— 0,95	— 4,30
5e — 77 heures.....	1,5	207-208	+ 17,40	+ 29,60

La méthode d'analyse par la dispersion rotatoire, donnée par M. Darmois, a été appliquée à l'ensemble de ces fractions; les résultats sont traduits par le graphique suivant : on prend une abscisse arbitraire mais commune pour les différents pouvoirs rotatoires relatifs à une même raie et comme ordonnées des valeurs proportionnelles à ces pouvoirs rotatoires. Chaque mélange est ainsi représenté par 2 points A et B ; si ces mélanges sont constitués par 2 composants seulement les droites A_1,B_1 A_2B_2.. A_nB_n sont concourantes. Or les 5 droites correspondant aux 5 fractions données ci-dessus sont bien concourantes. Si l'on admet que les 2 constituants sont lo bornéol et l'isobornéol, on aura leurs pouvoirs rotatoires par les droites du faisceau qui correspondent à la dispersion de ces corps soit 1,97 et 1,79 (Darmois). On trouve ainsi pour le bornéol $[\alpha]_{578} = -34°$ et pour l'isobornéol $[\alpha]_{578} = +25°,50$. Ces deux alcools sont légèrement racémisés, le bornéol et l'isobornéol préparés à partir du camphre ayant les pouvoirs rotatoires de 39°,50 et 30°,50. Or, l'α pinène de l'essence française est lui-meme légèrement racémisé ; par suite la série de réactions (essence → chlorhydrate → magnésien → alcool → dérivé sodé → dérivé carbonaté → alcool) *n'a introduit qu'une racémisation insignifiante*. Ayant les pouvoirs rotatoires du bornéol et de l'isobornéol, on en déduit leurs proportions dans le mélange primitif, soit 62 0/0 de bornéol et 38 0/0 d'isobornéol.

C. — *Oxydation de l'alcool en camphre.*

Si les différentes fractions décrites ci-dessus sont bien constituées par un mélange à proportions variables de bornéol gauche

et d'isobornéol droit, elles doivent conduire au même camphre gauche. (On sait, en effet, que le camphre gauche donne par hydrogénation du bornéol gauche et de l'isobornéol droit).

Nous avons employé le procédé d'oxydation décrit par Schmidt (1). On projette peu à peu 10 gr. de l'alcool à oxyder dans 25 gr. d'acide nitrique de densité 1,42, tout en agitant et refroidissant dans la glace; quand le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé on verse le liquide sur de la glace; le camphre formé se précipite aussitôt. On le lave à l'eau, l'essore, puis le purifie par entraînement à la vapeur d'eau en présence d'un peu d'une solution alcaline diluée de permanganate de potasse. On termine la purification par une cristallisation dans l'éther de pétrole. Les rendements sont de 80 à 85 0/0 de la théorie. Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques du camphre obtenu :

	Alcool.	Camphre. $[\alpha]_{578}$.	Camphre. $[\alpha]_{436}$.	Camphre. Point de fusion.
Mélange primitif....	$[\alpha]_{578} = -11°20$	$-47°90$	$-133°20$	174-175°
1re Fraction.....	$[\alpha]_{578} = -24,40$	$-48,50$	$-135,30$	»
3e —	$[\alpha]_{578} = -17,90$	$-47,90$	$-132,80$	»
4e —	$[\alpha]_{578} = -0,95$	$-48,50$	$-134,00$	»

La fraction 4 dont le pouvoir rotatoire est 25 fois plus petit que celui de la fraction 1 donne le même camphre que celle-ci.

Le camphre obtenu est légèrement racémisé 48° au lieu de 57°, la racémisation est de l'ordre de celle que nous avons attribuée au bornéol et à l'isobornéol dont il dérive :

bornéol $\frac{34}{39,5} = 0,86$; isobornéol $\frac{25,5}{30,5} = 0,88$; camphre $\frac{48}{57} = 0,84$

Ainsi se trouve parfaitement vérifiée l'hypothèse que les différentes fractions ci-dessus sont des mélanges à proportions variables de bornéol gauche et d'isobornéol droit.

Si au contraire on admettait avec Hesse que l'alcool est du bornéol fortement racémisé dans la proportion de $\frac{11}{39,5}$, on devrait retrouver cette racémisation dans le camphre; son pouvoir rotatoire serait de : $-\frac{11}{39,5} \times 57 = -16°$. L'expérience donne $-48°$.

L'hypothèse de la présence d'hydrodicamphène droit dans le bornéol ne saurait non plus être retenue pour expliquer son faible

(1) *Journ. d. Chem. Ind.*, 1906, t. 29, p. 243.

pouvoir rotatoire : 5 0/0 de ce carbure introduits dans l'alcool obtenu, abaissent le point de fusion à 190-195°, 10 0/0 à 170-185°. L'alcool de Hesse fondait à 208°, il ne contenait donc que des traces d'hydrodicamphène. De plus il convient de remarquer que 5 0/0 d'hydrodicamphène $[\alpha]_{578} = +38°$ abaissent seulement le pouvoir rotatoire du bornéol gauche pur de — 39° à — 35°, et 10 0/0 d'hydrodicamphène de — 39° à — 31°.

D. — *Variation du pouvoir rotatoire de l'alcool en fonction de la nature du solvant.*

Afin d'apporter de nouvelles preuves de l'existence de l'isobornéol dans cet alcool, nous avons cherché à retrouver sur celui-ci des propriétés caractéristiques de l'isobornéol. Or, M. Haller a montré que l'isobornéol présente un pouvoir rotatoire variant dans de larges limites en fonction de la nature du solvant, ce que ne donne pas le bornéol. Voici un extrait du tableau donné par M. Haller dans le dictionnaire de Wurtz, 2e Supplément, p. 860 :

	Bornéol $[\alpha]_D$.	Isobornéol $[\alpha]_D$.
Alcool éthylique	37°30	32°90
Éther acétique	37,55	22,78
Ligroïne	37,12	22,72
Benzène	37,66	19,18
Toluène	37,87	18,93

Ces mesures étant faites à la concentration de une demi-molécule au litre. D'après ces données, un mélange de 4 parties de bornéol gauche et 3 parties d'isobornéol droit non racémisés donnerait, en appliquant la règle de Biot :

Dans l'alcool	$[\alpha]_D = -7°20$
Dans l'acétate d'éthyle	$[\alpha]_D = -11,70$
Dans le toluène	$[\alpha]_D = -13,50$

Des mesures faites sur l'alcool global recueilli dans l'une de nos expériences, à une concentration variant de $0^{mol},37$ à $0^{mol},39$ par litre nous ont donné :

Alcool éthylique	$[\alpha]_{578} = -6°30$	$[\alpha]_{431} = -13°50$
Éther	$[\alpha]_{578} = -10,05$	$[\alpha]_{431} = -21,10$
Acétate d'éthyle	$[\alpha]_{578} = -10,35$	$[\alpha]_{436} = -22,80$
Toluène	$[\alpha]_{578} = -12,40$	$[\alpha]_{436} = -25,55$

La présence d'isobornéol à dose massive se trouve nettement

confirmée par ces variations dont le sens et l'ordre de grandeur sont conformes aux prévisions déduites des résultats de M. Haller.

E. — *Isomérisation de l'alcool sodé en bornéol sodé.*

D'après M. Haller (1) l'isobornéol sodé chauffé s'isomérise en bornéol sodé de signe contraire. Le dérivé sodé de notre alcool devait donc, par chauffage, *augmenter* de pouvoir rotatoire, tandis que le bornéol pur racémisé, traité dans les mêmes conditions, n'eût pu que *diminuer* de pouvoir rotatoire.

Nous avons fait plusieurs expériences : au début nous avons chauffé le dérivé sodé sans précautions spéciales; après décomposition par l'eau le produit formé présentait un pouvoir rotatoire beaucoup plus grand que le point de départ. Voici les résultats de telles expériences faites dans le toluène à l'ébullition :

	$[\alpha]_{578}$.	$[\alpha]_{436}$.	Dispersion.
Mélange primitif.....	— 6°50	— 14°30	2,20
Après 18 heures.....	— 24,00	— 55,40	2,30
Après 36 heures.....	— 36,60	— 85,60	2,34
Après 72 heures.....	— 40,50	— 95,60	2,36

Le pouvoir rotatoire augmentait donc bien et dans d'énormes proportions, mais le produit obtenu fondait mal et bien plus bas que les mélanges de bornéol et d'isobornéol, ceci étant d'autant plus accentué que la durée de chauffe était plus grande. La forte dispersion nous amena à penser qu'il s'était formé du camphre dont la dispersion est de 2,79 au lieu de 1,97 pour le bornéol. Nous avons cherché à pousser la transformation plus loin, en chauffant le dérivé sodé dans une atmosphère d'oxygène. Dans une expérience dont la durée fut de 2 jours nous avons obtenu les nombres suivants :

Alcool de départ.	Produit formé.
F = 204-205°	F = 176-178°
$[\alpha]_{578}$ = — 11°10	$[\alpha]_{578}$ = — 47°60
$[\alpha]_{436}$ = — 23,60	$[\alpha]_{436}$ = — 124,20
dispersion d = 2,13	d = 2,61

Le point de fusion, le pouvoir rotatoire, la forte dispersion montrent qu'on est en présence de camphre contenant encore un peu de bornéol.

La même expérience reprise cette fois *dans une atmosphère*

(1) *C. R.*, t. 105, p. 227.

d'azote débarrassé de toute trace d'oxygène par passage sur du cuivre chauffé au rouge nous a donné au bout de 20 heures :

Alcool de départ.	Produit formé.
F = 204-205°	F = 206-207°
$[\alpha]_{578}$ = — 10°40	$[\alpha]_{578}$ = — 16°60
$[\alpha]_{436}$ = — 22,10	$[\alpha]_{436}$ = — 33,29
dispersion d = 2,13	d = 2

La variation de pouvoir rotatoire se produit bien dans le sens d'une transformation d'isobornéol en bornéol.

Remarques. — Lorsqu'on fractionne l'alcool par le procédé de Montgolfier, comme on chauffe plusieurs heures pour faire le dérivé sodé, on peut s'attendre de ce fait à un enrichissement du mélange en bornéol. En effet, en se reportant à l'exemple que nous avons donné, si on calcule le pouvoir rotatoire du mélange des 5 fractions obtenues, on trouve — 16° au lieu de — 11°, pouvoir rotatoire du point de départ.

F. — *Variation de la composition de l'alcool en fonction du mode opératoire.*

Dans leur travail sur les acides camphane-carboniques, MM. Barbier et Grignard (*loc. cit.*) ont montré que le magnésien du chlorhydrate de pinène peut s'isomériser sous l'influence d'une élévation de température : à partir d'un même chlorhydrate, l'acide formé dans 3 expériences (la 1re à température aussi basse que possible, la 2e à 60°, la 3e à 60°, mais maintenue à cette température pendant 16 heures) a donné des rotations qui sont respectivement de — 0°,22 — 2°,5 et — 3° (concentration de 18,96 dans l'alcool méthylique mesures faites sous 10 centimètres avec la lumière de sodium).

Il était donc à prévoir que l'alcool présenterait lui-même des variations de pouvoir rotatoire et par suite de composition, quand on chaufferait plus haut ou plus longtemps pendant sa préparation.

Nous avons fait 2 séries d'expériences : dans l'une, le magnésien était chauffé avant l'oxydation, dans l'autre, après l'oxydation.

1re série. — Le chlorhydrate employé fondait à 128° $[\alpha]_{578}$ = — 32°. Dans les 3 opérations de cette série, le magnésien est fait dans une atmosphère d'azote, le poids d'éther employé étant le double de celui de chlorhydrate. L'attaque du magnésien terminée,

a) On chauffe à l'ébullition pendant 17 heures.

b) On introduit du toluène sec, chasse l'éther et chauffe à l'ébullition du toluène pendant 14 heures.

c) On opère comme précédemment, mais on chauffe pendant 60 heures.

Dans les 3 cas, on fait ensuite l'oxydation en refroidissant dans la glace.

Voici les caractéristiques de l'alcool formé :

a)	F = 202°	$[\alpha]_{578}$ = — 8°10	$[\alpha]_{436}$ = — 17°30
b)	F = 203	$[\alpha]_{578}$ = — 12,70	$[\alpha]_{436}$ = — 26,70

c) Le rendement en alcool ayant été très faible nous n'avons pas déterminé ses constantes.

2° série. — Nous avons fait 2 expériences :

a') On fait le magnésien comme précédemment, on l'oxyde sans précautions spéciales. On ajoute du toluène, chasse l'éther et chauffe à l'ébullition du toluène pendant 60 heures.

b') On fait le magnésien en refroidissant continuellement dans la glace; pour éviter l'arrêt de la réaction, on ajoute une petite quantité d'iodure d'éthyle à la solution éthérée de chlorhydrate. On l'oxyde ensuite en refroidissant également dans la glace.

On décompose par l'eau aussitôt la réaction terminée.

Caractéristiques de l'alcool formé :

a')	F = 205°	$[\alpha]_{578}$ = — 35°	$[\alpha]_{436}$ = — 69°
b')	F = 203-204°	$[\alpha]_{578}$ = — 4,10	non mesuré

L'alcool a', *d'après son pouvoir rotatoire et sa dispersion, est constitué par du bornéol à peu près pur, tandis que l'alcool* b' *contient 50 0/0 d'isobornéol.*

Le magnésien oxydé du chlorure d'isobornyle se transforme donc sous l'action de la chaleur en son isomère bornylique. Cette isomérisation est plus facile que dans le cas du magnésien non oxydé.

Conclusions

Le produit normal de l'oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène est un mélange à parties sensiblement égales de bornéol et d'isobornéol. La proportion d'isobornéol diminue d'autant plus qu'on a chauffé plus haut ou plus longtemps pendant la préparation, et plus spécialement pendant ou après l'oxydation. La suite des transformations pinène → chlorhydrate → magnésien → bornéol + isobornéol → camphre n'amène qu'une racémisation peu importante.

Connaissant le pouvoir rotatoire et la dispersion de l'essence point de départ et le pouvoir rotatoire de l'alcool obtenu, on en

déduit immédiatement la composition de celui-ci : un alcool fait à partir de l'essence française et ayant comme pouvoir rotatoire dans l'éther : $[\alpha]_{578} = -15°$ contient 1/3 d'isobornéol; s'il a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -5°$ il contient 50 0/0 d'isobornéol.

Le chlorure de bornyle et d'isobornyle préexistent-ils dans le chlorhydrate de pinène, qui serait un mélange ou un complexe de ces deux corps?

C'est ce qui résulte des travaux de MM. Barbier et Grignard sur les acides camphane-carboniques; nos propres résultats cadrent bien avec cette hypothèse.

Rappelons d'ailleurs que par des cristallisations répétées, faites dans l'alcool (1), l'un de nous a pu amener le chlorhydrate de pinène à fondre à 132°, chaque cristallisation faisant monter *légèrement et régulièrement* le point de fusion ainsi que le pouvoir rotatoire; ce serait bien l'allure qu'on pourrait attendre d'un mélange d'isomères à propriétés très voisines.

Nous avons cherché à mettre en évidence ces 2 constituants par une expérience directe : si on emploie une quantité de magnésien insuffisante pour réagir sur la totalité du chlorhydrate; ou si, le magnésien étant fait avec tout le chlorhydrate, on fixe un volume d'oxygène insuffisant pour tout oxyder, on peut supposer que, les 2 isomères n'agissant pas avec la même vitesse, l'alcool formé aura une composition différente de celui qu'on obtient par réaction complète.

Des expériences faites dans ce sens nous ont bien donné, à la vérité, quelques variations de composition, mais ces variations nous semblent trop petites pour que nous puissions en tirer des conclusions certaines.

Nous nous proposons de reprendre ultérieurement l'étude de ce point.

Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.

(1) *C. R.*, t. **150**, p. 1428.

LES APPLICATIONS
DE LA PHOTOGRAPHIE A LA CHIMIE

Conférence faite devant la Société Chimique de France (Section Strasbourg-Mulhouse) le 8 décembre 1922.

Par M. Pierre JOLIBOIS

Professeur à l'Ecole Nationale supérieure des Mines.

Mesdames, Messieurs,

Le sujet que j'ai choisi, pour le traiter devant vous, a besoin d'être défini d'une manière plus précise que ne l'indique le titre de cette conférence. Je prendrai la photographie comme prétexte d'une revue de quelques techniques récentes, et d'une incursion rapide dans les grandes découvertes modernes qui intéressent la constitution de la matière, dans ses rapports avec la chimie.

Vous savez tous que la plaque photographique est schématiquement composée d'une émulsion sensible contenant un sel d'argent incorporé à une matière organique. Cette émulsion est fixée sur un support presque inerte composé de verre, de celluloïd ou de papier. Ainsi constituée, la plaque, la pellicule ou le papier photographique sont sensibles et une opération chimique appropriée permet de révéler les traces du passage par un état antérieur. Toutes ces opérations, qui font partie de la technique photographique, ne se rapportent pas au thème de cette Conférence et nous rappellerons simplement les causes qui impressionnent une émulsion, ce qui vous montrera immédiatement le parti que la chimie peut tirer de la photographie.

Les manifestations de transport d'énergie à travers l'espace sont généralement dues à des vibrations de plus ou moins grande longueur d'onde qui se propagent avec la vitesse de la lumière, ou bien à des émissions de particules matérielles. Dans ces deux

modes de transmission d'énergie nous trouvons des cas très fréquents dans lesquels une plaque photographique est impressionnée. Le tableau suivant résume toutes les radiations et les émissions connues.

Radiations.

	Fréquence.	Longueur d'onde en cm.
Ondes électriques (300^m)	10^6	3×10^4
Infra rouge	10^{13}	3×10^{-3}
Lumière jaune	5×10^{14}	6×10^{-5}
Ultra violet	3×10^{15}	10^{-5}
Rayons X très doux	3×10^{17}	10^{-7}
Rayons X	3×10^{18}	10^{-8}
Rayons X durs	3×10^{19}	10^{-9}
Rayons γ	$> 10^{19}$	$< 10^{-11}$

Émissions de particules matérielles.

Électrons.

	Vitesse en cm. sec.
Tube à vide (rayons cathodiques).....	de 10^8 à 2×10^9
Corps radioactifs (rayons β).....	de 10^9 à 3×10^9

Atomes.

Tube à vide (rayons canaux) de l'ordre de	10^7
Corps radioactifs (Hélium, rayons α)	$1/5 \times 10^9$

La plaque photographique est sensible à la plupart d'entre elles. Seules les radiations à grande longueur d'onde au delà du jaune laissent les plaques photographiques ordinaires inaltérées. Parmi toutes ces manifestations de l'énergie, nous allons examiner pour chacune en particulier quelles sont celles qui permettent d'obtenir une épreuve photographique et qui peuvent intéresser le chimiste.

Lumière visible.

Tout naturellement les premières applications de la photographie à la chimie ont consisté à reproduire l'image des expériences visibles afin d'en garder la trace à titre de document. Voici, par exemple, la photographie d'un rail de chemin de fer (*fig.* 1), scié, poli et attaqué par un réactif approprié, mettant en évidence sa structure, et rendant très visibles les corrosions du métal. Mais la photographie peut surtout rendre de grands services dans les cas où l'observation est pénible, comme c'est le

cas pour les observations microscopiques. Une technique particulière est basée sur ce principe : c'est la métallographie. On polit un fragment de métal et on agrandit les cristaux qui y sont inclus après les avoir rendu visibles au moyen d'une attaque appropriée. La figure 2 nous montre un alliage de cuivre et d'aluminium traité de cette manière et obtenu par refroidissement d'un petit lingot dont la partie supérieure est formée d'aluminium

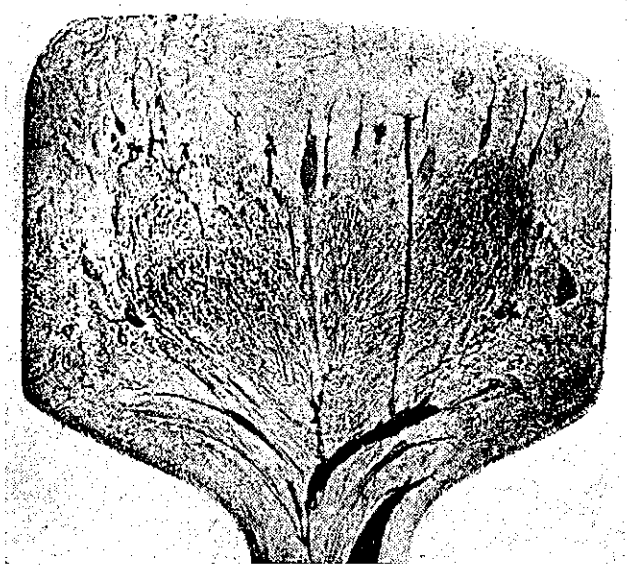


Fig. 1 (Cliché Frémont).

pur, la partie inférieure de cuivre pur et la zone centrale d'une suite d'alliage à proportions variant d'une manière continue du cuivre à l'aluminium. On peut y remarquer certaines zones homogènes qui constituent les composés définis de la série des alliages cuivre aluminium.

La photographie microscopique permet également de faciliter la solution de deux problèmes différents : l'analyse microchimique et l'étude des colloïdes.

Voici par exemple (*fig.* 3) un cliché montrant les formes, caractéristiques pour un analyste, du tartrate de chaux photographié par la méthode de MM. François et Lormant. La technique des colloïdes comporte le dénombrement de petites particules, sans cesse agitées par le mouvement brownien et vivement éclairées sur un fond sombre. Une photographie instantanée nous permet immédiatement de fixer l'état du système à un moment donné et de compter à tête reposée le nombre des grains lumineux qui existaient à cette époque dans le champ du microscope (*fig.* 4).

Mais toutes ces expériences, qui apportent certainement un secours

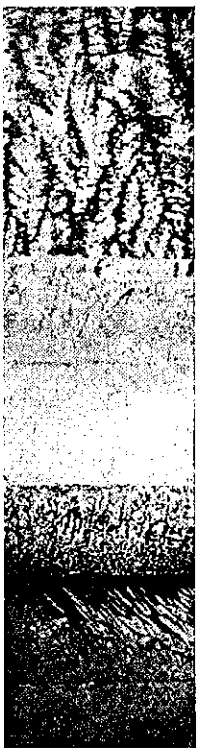


Fig. 2 (Cliché Le Grix).

Fig. 3 (Cliché Lormant).

à la vision directe, ne sont pas indispensables et c'est surtout dans des cas où la photographie peut suppléer à l'impuissance de

Fig. 4 (Cliché Zgismondy).

nos moyens habituels que son emploi a été couronné de succès.

Il convient donc d'attacher de l'importance à tous les systèmes

d'enregistrement qui sont basés sur l'emploi de la plaque photographique et qui permettent d'élucider le mécanisme de réactions, évoluant dans un temps trop court pour qu'ils soient visibles. C'est ainsi que Mallard et Le Chatelier ont pu étudier la vitesse de combustion des mélanges CS^2 et NO. En enfermant dans un tube de verre le mélange gazeux, et en projetant l'image de la combustion au moyen d'une lentille sur une plaque photographique animée d'un mouvement rapide, on obtient un cliché (*fig.* 5) dont l'aspect nous montre nettement les quatre phases qui accom-

Fig. 5 (Cliché Mallard et Le Chatelier).

pagnent le phénomène : 1° la propagation uniforme de la combustion; 2° l'établissement du régime vibratoire; 3° l'explosion; 4° l'extinction spontanée. Et ceci m'amène à vous parler des différents modes d'enregistrement photographique qui peuvent trouver en chimie un emploi fréquent. L'étude des réactions chimiques qui prend une telle importance, lorsqu'il s'agit de déterminer les meilleures valeurs à donner aux facteurs température et pression en vue d'augmenter le rendement, peut presque toujours avoir pour base une courbe continue obtenue de la manière suivante : on fait varier la température et on observe pour chaque température les valeurs que prend le rendement de la réaction en mesurant une grandeur qui en dépend.

L'analyse thermique permettant de déterminer le rendement en cristaux d'une espèce donnée au cours du refroidissement d'un

liquide complexe, consiste à mesurer, en fonction du temps, la température de l'alliage considéré. Cette technique est très simplifiée par l'emploi de la photographie. Il suffit de faire sur un cylindre, animé d'un mouvement de rotation uniforme et recouvert d'un papier sensible, une impression lumineuse dont l'emplacement est fonction de la température. Cela est très simple à réaliser en envoyant sur le cylindre un rayon lumineux qui donne l'image d'un trou éclairé après réflexion sur un galvanomètre sensible relié à un couple thermo-électrique dont la soudure est placée dans l'alliage à étudier. L'appareil de Rengade, qui est le plus perfectionné de ces enregistreurs courants, permet de photographier ainsi la courbe de refroidissement des alliages. Cette méthode est d'ailleurs susceptible d'emploi dans les cas les plus délicats. C'est ainsi que MM. Portevin et Garvin ont pu étudier très soigneusement la trempe de l'acier.

Leur appareil, d'ailleurs très complexe, permettait d'apercevoir les moindres accidents qui se produisent dans la courbe de refroidissement d'un acier, en train de se refroidir brusquement pendant qu'il subit la trempe. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent nettement l'absence de phénomènes calorifiques importants pendant la trempe. L'acier possède donc à basse température son état des hautes températures, puisqu'un refroidissement ordinaire à l'air libre permet d'apercevoir sur la courbe une série de transformations que la trempe empêche de se réaliser.

Ce que nous venons de voir se rapporte à un enregistrement de la température en fonction du temps. On peut faire mieux. On peut arriver à enregistrer sur une plaque deux phénomènes quelconques, l'un en fonction de l'autre, pourvu que l'on sache traduire électriquement chacun d'eux. L'appareil qui permet cette inscription est le galvanomètre double de Le Châtelier et Saladin. Le principe en est le suivant : le rayon lumineux issu d'un point se réfléchit sur un premier miroir de galvanomètre. Grâce à un prisme à réflexion totale, dont la face est inclinée à 45°, les mouvements horizontaux du rayon réfléchi se transforment en mouvements verticaux; le rayon lumineux ainsi dévié est reçu sur le miroir d'un deuxième galvanomètre qui lui donne des déplacements horizontaux, après quoi il va marquer sa trace sur une plaque photographique. Cette trace décrira, sous l'influence des phénomènes étudiés, une courbe dont l'ordonnée sera la traduction des mouvements du premier galvanomètre et l'abscisse celle des mouvements du second.

Cet appareil permet de déterminer d'une manière très sensible

les points de transformations d'un système, en enregistrant les moindres phénomènes calorifiques qui s'y produisent, à l'échauffement ou au refroidissement. Il suffit de diriger sur un galvano-

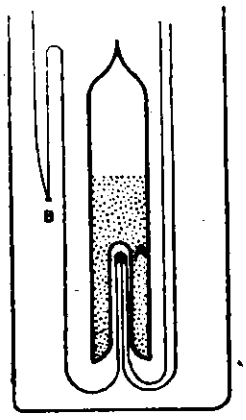


Fig. 6.

Fig. 7.

mètre un courant proportionnel à la température du corps à étudier et sur l'autre galvanomètre un courant proportionnel à la différence entre cette température et celle d'un objet placé dans

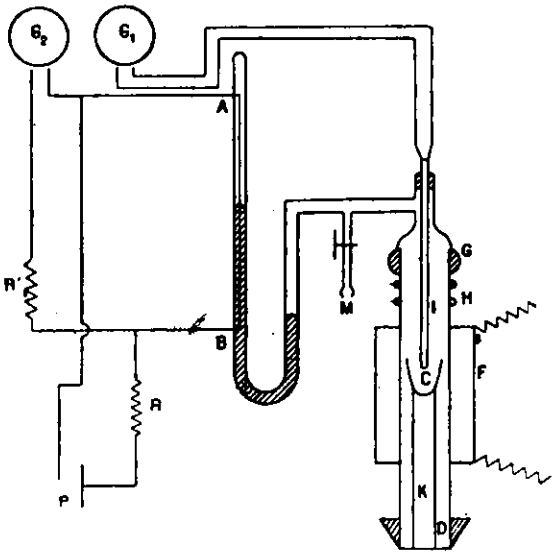
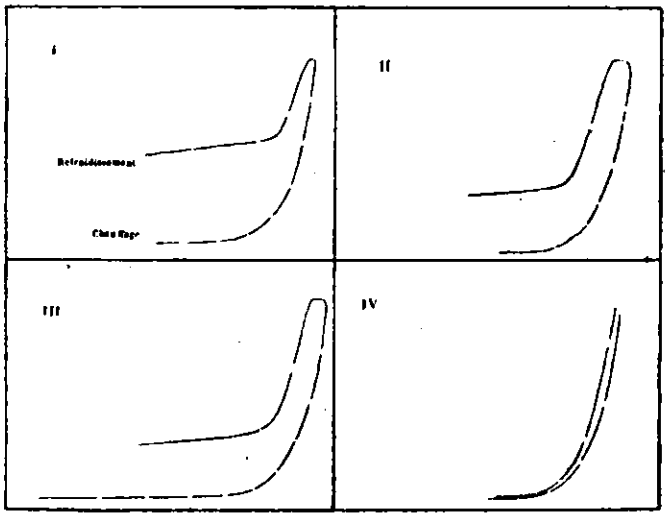


Fig. 8.

la même enceinte, mais ne subissant aucune transformation. On y parvient au moyen du montage suivant qui a été préconisé par Saladin et Le Châtelier et qui m'a servi à déterminer les températures de transformation du phosphore (*fig.* 6 et 7).

Le galvanomètre double peut se prêter d'ailleurs à d'autres montages, permettant d'enregistrer la pression en fonction de la température. Une difficulté se présentait : traduire la pression sous forme d'un courant électrique. J'y suis parvenu en faisant varier au moyen d'un manomètre à mercure la longueur électriquement utile d'un fil de platine fin, tendu dans le manomètre. C'est une manière d'envoyer sur un des galvanomètres un courant proportionnel à la pression. Ainsi, on peut dans un temps relativement court, réaliser automatiquement un nombre considérable de mesures (*fig.* 8).

Les résultats que je vous projette sont relatifs (*fig.* 9) à la disso-



Les abscisses sont proportionnelles aux températures.
Les ordonnées sont proportionnelles aux pressions.
Les interruptions de la courbe représentent en minutes.
I. — Dissociation du carbonate précipité.
II. — Dissociation du spath d'Islande finement pulvérisé.
III. — Dissociation du marbre.
IV. — Dissociation du CO^3Ca précipité en présence d'un excès de CaO.

Fig. 9.

ciation classique du carbonate de chaux. En abscisse se trouve la température, en ordonnée la pression. L'une des courbes représente le chauffage, l'autre le refroidissement. On voit nettement que la coïncidence sensible, c'est-à-dire la réversibilité, n'est atteinte que dans un cas particulier, celui où on chauffe le carbonate en présence d'un grand excès de chaux libre.

Il reste à signaler que, dans cet ordre d'idée, M. Guntz fils a réalisé à la même époque un appareil très élégant qui permet de mesurer les volumes en fonction du temps.

Ultraviolet.

Toutes les méthodes que nous venons de passer en revue ont rendu de grands services dans un domaine où elles ne sont pas

théoriquement indispensables. Quand nous pénétrons dans le domaine de l'invisible, la moisson est encore plus abondante. Tout d'abord, le champ de la spectroscopie se trouve notablement élendu. La technique féconde qui a permis à Bunsen, Kirchoff et Lecoq de Boisbaudran de découvrir nombre d'éléments nouveaux se trouve élargie. L'observation visuelle si pénible du spectre est remplacée par une inscription durable dans une région beaucoup plus vaste de l'échelle des longueurs d'onde. Les appareils qui permettent de photographier les spectres doivent remplir quelques conditions indispensables : en particulier le rayon lumineux doit traverser des milieux qui ne l'absorbent pas.

Le quartz, qui constitue la matière du prisme dispersif, et l'air laissent passer les vibrations lumineuses de $\lambda = 2.10^{-5}$ à 5.10^{-5}, domaine suffisant pour obtenir la photographie d'un grand nombre de raies spectrales. La technique est très simple : on rend lumineuses les vapeurs du corps à étudier porté à une très haute température au moyen de l'arc ou de l'étincelle électrique.

On concentre au moyen d'une lentille de quartz cette lumière sur une fente fine, de l'ordre du 1/100 de mm. et on reçoit l'image de la fente après passage dans le système dispersif sur la plaque photographique. Le temps de pose est de l'ordre de 1 minute avec une étincelle condensée dans l'appareil Féry.

Les spectres obtenus sont généralement compliqués. On repère la place des raies par rapport à un spectre bien connu comprenant un grand nombre de raies exactement mesurées. L'emplacement des raies est caractéristique de l'élément vaporisé dans la source lumineuse et exceptionnellement de la combinaison dans laquelle il est engagé ($CaCl^2$ par exemple).

La photographie a par conséquent permis de perfectionner l'analyse spectrale.

Rayons X.

Mais le spectre ultraviolet est compliqué et nous sommes mal renseignés sur les lois générales auxquelles obéit la répartition des nombreuses raies qui le constituent. Les spectres de très courte longueur d'onde sont venus apporter une solution fondamentale au problème de la spectrographie. Et c'est l'expérience cruciale de Laue qui a été le point de départ de ce pas de géant dans la connaissance de la structure des corps.

Les cristaux sont constitués par un empilage d'atomes ou de molécules qui forment le réseau cristallin. Un pinceau de rayons X hétérogènes, qui traverse une lame cristalline pour aboutir sur

une plaque photographique, donne des traces, distribuées d'une manière régulière révélant la symétrie du cristal. Quelle est l'explication de ces taches (*fig.* 10)?

Laue et Bragg l'ont donnée de la façon suivante : Il y a des phénomènes de diffraction sur les atomes ou les molécules qui

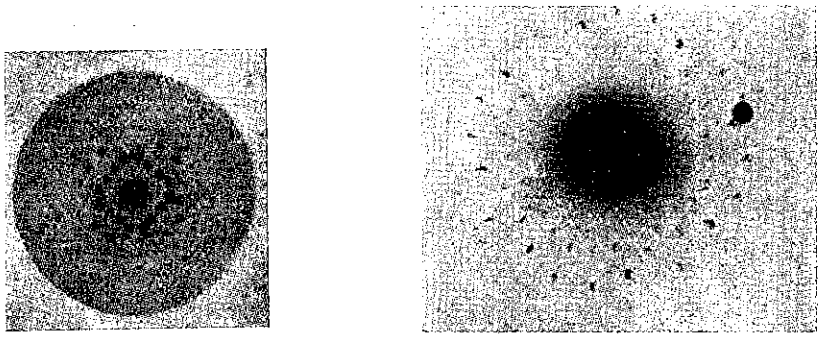


Fig. 10 (Cliché de Broglie).

constituent le réseau. Ces phénomènes se traduisent finalement par une réflexion sur les plans réticulaires sous certaines conditions; il faut que l'angle d'incidence d'un faisceau de rayons X monochromatique satisfasse à la relation :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n étant un nombre entier, λ la longueur d'onde, d la distance des plans réticulaires, θ le complément de l'angle d'incidence. D'où

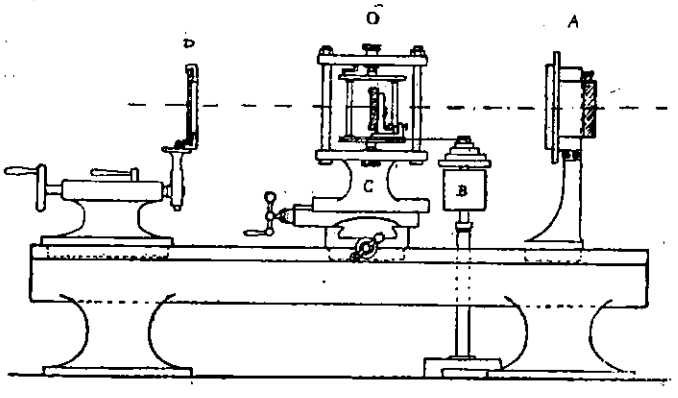


Fig. 11 (Cliché de Broglie).

une méthode d'analyse des cristaux par suite de la connaissance des plans réticulaires ou une méthode d'analyse de la substance qui émet les rayons X. C'est sur ce dernier point que nous insisterons.

La substance de l'anticathode émet des rayons X qui sont caractéristiques de sa nature.

Si on les reçoit sur un cristal convenablement orienté on obtient sur une plaque photographique une série d'impressions, chacune correspondant à une orientation et à une longueur d'onde. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de connaître l'orientation du cristal. Il suffit de le faire tourner lentement. A un moment donné, il a la bonne orientation et l'impression a lieu.

Le cliché (*fig.* 11) nous montre la très simple disposition d'un spectrographe à rayons X : une fente, un cristal tournant O, une plaque photographique.

Quels sont les résultats obtenus par cette technique?

En quoi intéressent-ils la chimie?

Tout d'abord les éléments qui constituent l'anticathode donnent des spectres très simples par rapport aux spectres lumineux. Les

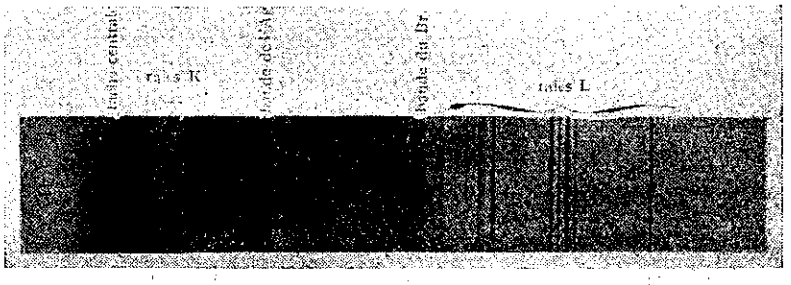


Fig. 12 — Spectre du tungstène (Cliché de Broglie).

raies spectrales se répartissent en 6 séries KLMOPQ, dont les plus importantes sont KLM (*fig.* 12).

Si nous considérons la raie de plus haute fréquence de la série K, et si nous cherchons à établir une relation entre la fréquence de cette raie et le poids atomique du métal de l'anticathode, nous trouvons la loi de Moseley. Le nombre atomique (place de l'élément dans la classification périodique) est proportionnel à la racine carrée de la fréquence (*fig.* 13).

Il y a plus. Si nous recevons sur un produit un spectre continu de rayons X, l'absorption se traduit par un spectre de bandes et la place des têtes de bande est bien déterminée. Il y a une frontière très nette qui correspond à la raie de plus haute fréquence du spectre de lignes (*fig.* 14).

Les rayons X donnent donc pour le chimiste un moyen de classer les éléments dans l'ordre des fréquences des raies α de la série K par exemple. Or il se trouve que cet ordre est le même que celui

de la classification périodique et que les inversions dans les poids atomiques se trouvent conservées dans ce groupement. L'iode et

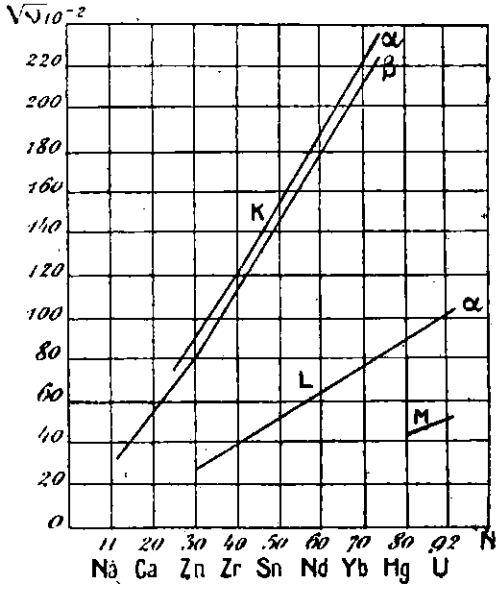


Fig. 13.

le tellure occupent la même place dans la série de Moseley que dans le tableau périodique, ce qui ne correspond pas à l'ordre obtenu en écrivant les éléments par poids atomique croissant.

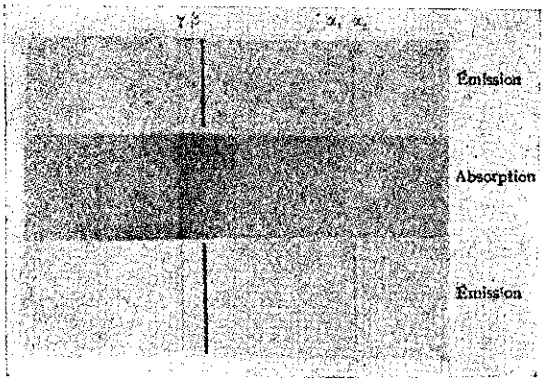


Fig. 14 (Cliché de Broglie).

C'est là une conséquence fondamentale de cette analyse pour le chimiste, qui est ainsi amené à considérer une notion nouvelle, celle du nombre atomique ou rang de l'élément dans la classification périodique.

Émission de corpuscules matériels.

Il nous reste à examiner quelles ont été les résultats obtenus par la photographie des électrons et des atomes lancés à grande vitesse et arrêtés par une plaque sensible. Tout d'abord il convient de rappeler que la radioactivité, qui est un phénomène complexe caractérisé par un mélange de radiations à longueur d'onde encore plus petite que celle des rayons X avec des émissions d'électrons et d'atomes d'hélium chargés positivement, a été découverte par voie photographique d'une manière que personne n'ignore. Encore aujourd'hui cette méthode d'investigation permet de mettre en évidence les radioactivités les plus faibles comme celles du potassium et du rubidium, et cela est facile à comprendre puisque la plaque photographique peut intégrer pendant des mois les effets instantanés les plus faibles. Mais, dans le domaine de la radioactivité, les méthodes électrométriques, plus susceptibles de mesure, ont rapidement remplacé la technique photographique. Aussi, les empreintes dues à des électrons ont-elles peu d'applications dans le domaine de la chimie pure. Il n'en est pas de même des atomes lancés à grande vitesse et c'est là, grâce au génie de J. J. Thomson, une voie nouvelle et féconde qui, depuis dix ans a révolutionné les idées directrices de la chimie.

On sait que dans un tube à vide qui est mis en circuit avec une force électromotrice à très haute tension, il sort des électrons de la cathode, tandis que l'électricité positive s'échappe en sens inverse de cette même cathode, si l'on a eu soin d'y percer un orifice étroit. Ce sont les rayons canaux de Goldstein. Ils sont constitués par les molécules ou les atomes du gaz résiduel de l'ampoule de Crookes, chargés d'électricité positive et animés d'une grande vitesse.

Ces atomes ou molécules sont mélangés indistinctement malgré leurs charges et leur vitesse différentes. Comment les séparer?

En faisant agir sur eux un champ électrique et un champ magnétique dont les lignes de force sont parallèles. Si nous désignons par V la vitesse de la particule, e sa charge, m masse, un champ électrique X lui donne un déplacement :

$$x = \mathrm{KX}\,\frac{e}{m}\,\mathrm{V}^2$$

Le champ magnétique H donne un déplacement perpendiculaire au précédent :

$$y = \mathrm{K'H}\,\frac{e}{m}\,\mathrm{V}$$

Si on prend le lieu des particules de même charge et de vitesse variable, on trouve en éliminant V l'équation d'une parabole, dont les dimensions dépendent de l'appareil employé.

La figure 15 nous montre l'appareil de J. J. Thomson. Les rayons canaux sortent de la cathode perforée B, rencontrent le champ

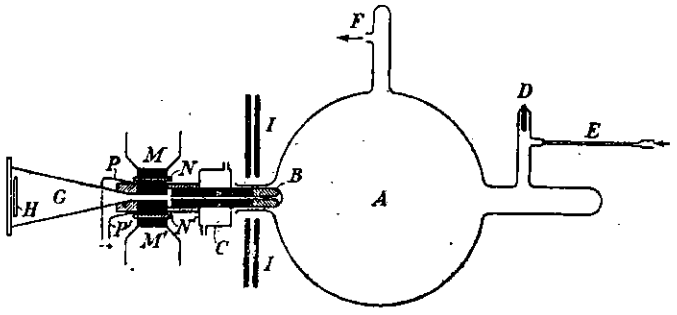


Fig. 15 (Cliché Aston).

magnétique MM' et le champ électrique PP'. Ils viennent impressionner la plaque H et y donnent leur empreinte sous forme

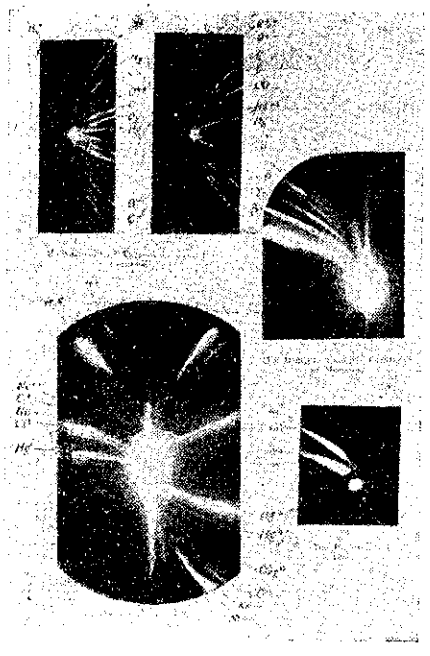


Fig. 16 (Cliché Aston).

d'autant de paraboles différentes qu'il y a d'espèces d'atomes et de groupement d'atomes porteurs de charges électriques dans le gaz résiduel de l'ampoule.

La figure 16 nous fait voir dans différents cas les paraboles ainsi photographiées.

Cet appareil a été perfectionné par Aston, collaborateur de J. J. Thomson et a pris la forme définitive employée aujourd'hui. Les champs magnétiques et électriques disposés différemment permettent dans cet appareil de concentrer en un seul point de la plaque les corpuscules de même $\frac{e}{m}$ et d'augmenter considérablement la puissance de l'appareil.

Quels ont été les résultats fondamentaux que cette technique a permis d'obtenir?

Tout d'abord une détermination de la masse atomique des éléments, pour ainsi dire, par pesée directe de l'atome; et cela

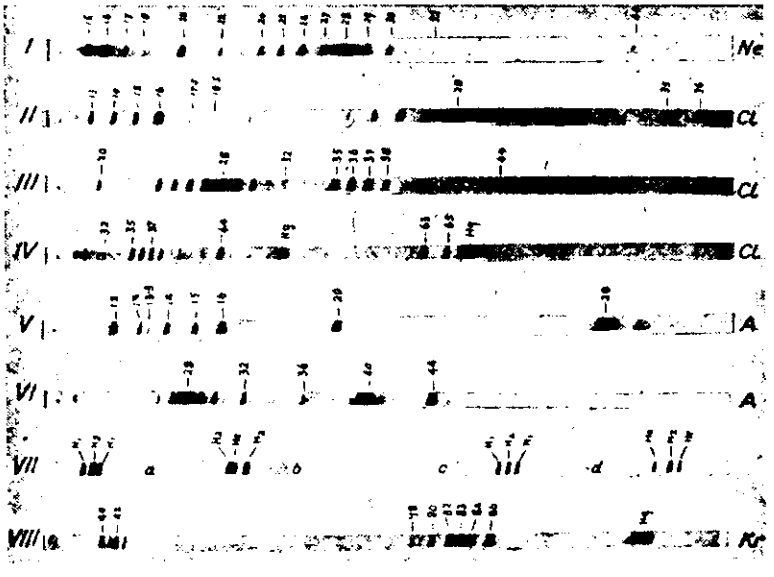


Fig. 17 (Cliché Aston).

avec une précision égale, sinon supérieure, à celle des moyens chimiques les plus fins.

La position de la tache sur la plaque dépend du poids de l'atome. La tache de l'hydrogène par rapport à celle de l'oxygène a permis de lui attribuer le poids 1,008, exactement le même nombre que celui trouvé dans les déterminations les plus précises de poids atomique de l'hydrogène.

Mais ce n'est pas là l'intérêt principal des spectres de masse. Il y a des éléments qui donnent une tache et d'autres qui en donnent plusieurs; c'est ainsi que l'azote, l'hydrogène, l'hélium, donnent des impressions exactement à la place prévue par leur poids atomique.

Certains éléments semblent au contraire posséder deux ou plusieurs espèces d'atomes de poids différents. Le mercure donne 2 lignes correspondant aux poids 202, 204 et une tache comprise entre 197 et 200. Le mercure est donc constitué par au moins trois espèces d'atomes de poids légèrement différents, répartis en telle proportion que la moyenne de leur poids corresponde au poids atomique des chimistes 200,6.

Le chlore et le lithium donnent deux taches de poids respectifs 35 et 37, 6 et 7, alors que les poids atomiques chimiques sont 35,5 et 6,94.

Voici d'ailleurs (*fig.* 17) un cliché obtenu par Aston.

Si nous prenons le spectre de masse de l'oxychlorure de carbone, nous y trouvons les empreintes suivantes correspondant aux groupements d'atomes ou atomes ayant comme poids moléculaire ou atomique :

12	C	20	OH^3	29	$C^2.H^5$	38	HCl^{37}
13	CH	24	C^2	30	C^2H^6	44	CO^2
14	CH^2	25	C^2H	32	O^2		
15	CH^3	26	C^2H^2	35	Cl^{35}	63	$COCl^{35}$
16	$O\text{-}CH^4$	27	C^2H^3	36	HCl^{35}	65	$COCl^{37}$
17,5	Cl^{35} ++	28	$CO\text{-}C^2H^4$	37	Cl^{37}	66,2/3	Hg +++
18,5	Cl^{37} ++						

Vous voyez tout de suite les conséquences fondamentales qui en résultent et qui renouvellent les bases mêmes de la chimie. Les poids atomiques sont sensiblement des nombres entiers, sauf celui de l'hydrogène et les corps simples sont souvent des mélanges de deux ou plusieurs isotopes ayant les mêmes propriétés, mais des poids atomiques différents. Voici le résumé des résultats d'Aston. (tableau p. 245)

Quelques éléments qui ont fourni des résultats douteux (tellure, sélénium, étain, antimoine), ne figurent pas dans ce tableau.

J'espère vous avoir montré, surtout par ce dernier exemple, les services que la photographie a pu rendre à la chimie en lui procurant des techniques nouvelles dont l'emploi a rénové nos vieilles idées.

Et je ne veux pas terminer cette Conférence sans remercier M. le doyen Muller et ses collègues de la Faculté des Sciences du si aimable accueil qu'ils m'ont réservé à Strashourg. Je garde un

	Poids atomiques classiques.	Poids atomiques réels.
Argon	39,88	40 et vraisemblablement 36
Arsenic	74,96	75
Azote	14,01	14
Bore	11,0	10 11
Brome	79,92	79 82
Carbone	12,005	12
Chlore	35,46	35-37 et vraisemblablement 39
Fluor	19,0	19
Hydrogène	1,008	1,008
Hélium	4,00	4
Iode	126,92	127
Krypton	82,92	78-80-82-83-84-86
Mercure	200,6	197-200-202-204 et autres
Néon	20,2	20-22 peut-être 21
Oxygène	16,00	16
Phosphore	31,04	31
Soufre	32,06	32 et peut-être d'autres
Silicium	28,3	28-29 peut-être 30
Xénon	130,2	129-131-132-136 peut-être 128 et 130

tel souvenir de mon trop court séjour parmi vous que si d'aventure mon ami Hackspill me demandait une nouvelle conférence, je lui répondrais : « Avec plaisir ».

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JANVIER 1923.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de l'Assemblée générale est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Victor ROYOLE, assistant au Muséum national d'Histoire naturelle, 8, rue Hector-Malot, Paris, 12e;

M. SIMON, professeur au Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris ;

M. Marcel PETIT, directeur des Usines de la maison Frère (E. Vaillant et Cie), 65, rue Blomet, 15e;

M. Albert SAUBIDET, licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris, 6e ;

M. MOISSET, étudiant à la Faculté des Sciences, 9 *bis*, rue Viète, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. F. POQUILLON, directeur technique des Usines Coignet et Cie, 28, quai des Brotteaux, à Lyon ;

M. G. MIODON, ingénieur chimiste des usines Lumière et Jougla, 14, rue de Marseille, à Lyon ;

Don Constantino DIAZ VILLAMIE, calle de Uria, n° 24, à Oviedo.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. E. BAYLE, licencié ès sciences physiques, chef du service de l'identité judiciaire, Préfecture de police, Paris, présenté par MM. KLING et FABRE.

M. René REICH, préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 3, boulevard Morland, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et A. JOB;

M. Hubert FORESTIER, licencié ès sciences physiques, élève au Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France, présenté par MM. MATIGNON et G. CHAUDRON ;

M. Pierre Louis LOTTE, 39, rue Vaneau, Paris, 7e, présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Tito BALAGNASTA, ingénieur-chimiste, 1, rue Pomone, à Oloron, Basses-Pyrénées;

Mlle Marguerite CABANAC, préparateur à l'Institut de chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse,

présentés par MM. SABATIER et CLARENS.

M. P. CHAMBARD, professeur à l'Ecole française de tannerie, 4, rue Victorien-Sardou, à Lyon;

M. G. HUGUONIN, ingénieur-chimiste, Société Progil, 15, rue des Docks, à Lyon-Vaise,

présentés par MM. SEYEWETZ et SISLEY.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les progrès de la Chimie en 1920, publié sous la direction de A. Kling (Gauthier-Villars, éditeur).

Bibliographie des travaux scientifiques publiés par les Sociétés savantes de la France, de René Descharmes.

Paul Schützenberger et l'isotopie, de O. Boudouard.

Annales des services techniques d'hygiène de la Ville de Paris (Gauthier-Villars, éditeur).

Contribution à la connaissance des dérivés nitrés de la p-phénétidine, de A. Rœthlisberger.

Carotinoïds and related pigments, the chromolipoids, de Leroy S. Palmer (The Chemical catalog Co, éditeur, New-York).

The Inland Lakes of Wisconsin, The Plankton, its quantity and chemical composition, de E. A. Birge et Ch. Juday.

Un pli cacheté (n° 333) a été déposé par MM. ROSSET et MARANGE, à la date du 24 janvier 1923.

M. BLAISE prend la parole dans les termes suivants :

Mes chers Collègues,

Avant de quitter la présidence que vous m'aviez confiée, vous me permettrez de jeter un coup d'œil sur le chemin parcouru pendant l'année qui vient de s'écouler.

Tout d'abord, nous adresserons un dernier hommage à ceux d'entre nous qui ont disparu : Ernest Solvay, membre d'honneur et bienfaiteur de notre Société, auquel nous devons tant de reconnaisssance, Philippe Guye, membre d'honneur également, puis, Barbier, Lemoine, Nœlting, Ouvrard, Bascourt et Tchougaeff.

Après avoir accompli ce pieux devoir, examinons maintenant la situation de la Société chimique de France.

Le nombre de nos membres s'est encore accru d'une manière importante puisque nous en comptons 152 de plus que l'an dernier. J'exprime de nouveau, à ce sujet, nos bien sincères remerciements aux grands industriels qui ont fait inscrire tous leurs chimistes comme membres de notre Société, je remercie chaleureusement aussi ceux de nos membres qui nous ont recruté de nouveaux adhérents et nous devons à cet égard beaucoup de reconnaissance à notre dévoué Secrétaire général.

Je puis dire, d'autre part, que nos réunions ont été très suivies, puisque notre salle est à peine suffisante pour contenir tous ceux qui désirent y assister. Si l'ordre du jour n'a pas toujours été suffisamment chargé, rares cependant ont été les séances qui ont dû être écourtées faute de communications. Au surplus, de nombreuses conférences ont contribué à accroître notre *Bulletin*, et c'est pour moi un agréable devoir de remercier nos conférenciers, MM. Haller, Richards, Emile André, Delange, Florentin, Lassieur et Landrieu.

Voyons maintenant les progrès qui ont été réalisés dans la publication de notre *Bulletin*. Le nombre des extraits est passé de 3188 en 1921 à 4365 en 1922, et le nombre de pages d'extraits de 1620 à 2220. La valeur documentaire de notre périodique s'est donc notablement accrue. L'augmentation porte principalement sur la chimie générale (65,6 0/0) et sur la chimie biologique (57,9 0/0), l'augmentation globale atteignant environ 36 0/0. Sans doute la perfection n'a pas encore été obtenue, au moins dans certains compartiments, en ce qui concerne le choix des mémoires à extraire et la qualité des extraits, mais la Commission d'impression s'accupe activement d'apporter les améliorations nécessaires à ce point de vue. Nous avons, par contre, à déplorer l'insuffisance du nombre des mémoires originaux : 111 mémoires avaient été publiés l'an dernier, 106 seulement ont vu le jour cette année et encore faut-il remarquer que 6 d'entre eux sont dus à des membres étrangers. Il y a là un grave danger que je signale à nouveau ; il importe essentiellement que nos membres ne se contentent pas de publier de courtes notes aux Comptes rendus de

l'Académie des Sciences, il faut qu'ils nous envoient des mémoires détaillés. A un autre point de vue, d'ailleurs, si l'on tient compte des divers organismes qui ont été créés pour venir en aide aux chercheurs, les conditions du travail scientifique ne sont pas plus mauvaises aujourd'hui qu'elles ne l'étaient avant la guerre; la production scientifique française, source des applications industrielles, devrait donc prendre un nouvel essor. Souhaitons qu'il se manifeste le plus tôt possible.

Les améliorations introduites dans la publication de notre *Bulletin* ont, comme contre-partie, un accroissement considérable de nos dépenses. Je ne saurais me hasarder à vous donner des précisions à ce sujet, la Commission des finances n'ayant pas encore arrêté les comptes de l'exercice 1922, mais je crois cependant pouvoir vous donner quelques indications. Les frais de publication du *Bulletin*, qui se montèrent l'an dernier à 133.000 francs environ, atteindront vraisemblablement cette année 175.000 francs. Heureusement, nos ressources se sont également accrues : notre allocation sur la subvention du Gouvernement a été portée de 49 à 74.000 francs ; de même, la Caisse des recherches scientifiques nous a alloué 15.000 francs au lieu de 6.000 francs et je serai votre interprète en adressant à notre nouveau Président tous nos remerciements pour l'appui qu'il nous a prêté en ces deux circonstances. Je remercierai également notre dévoué Secrétaire général auquel nous devons d'avoir obtenu du Ministère des affaires étrangères une subvention de 5.000 fr., au titre de la propagande à l'étranger.

Je résumerai la situation financière en disant qu'elle sera vraisemblablement moins défavorable qu'en 1921, mais il ne faut pas se faire d'illusion, car l'amélioration que j'escompte ne sera due, si elle est réelle, qu'à des circonstances exceptionnelles.

Il me reste maintenant quelques mots à vous dire, concernant, d'une part, nos négociations avec la Société de chimie industrielle et, d'autre part, la publication de nos tables décennales.

Il semble bien que la Société chimique ait fait toutes les concessions possibles, en vue d'aboutir à une entente avec la Société de chimie industrielle, pour la publication des extraits. Nous avons fait imprimer une maquette que nous avons soumise à la Société de chimie industrielle, mais nulle réponse ne nous est encore parvenue et les pourparlers sont en suspens. Mais, même si, contrairement à notre désir, toute entente est impossible, le travail fait à cette occasion n'aura pas été infructueux ; il nous aura, en effet, permis de chiffrer les économies que nous pourrions

réaliser en modifiant le type et la dimension des caractères d'imprimerie, ainsi que le format de notre *Bulletin*. Je pense qu'il y aura lieu d'adopter le plus tôt possible ces modifications qui, pour l'année 1922, par exemple, auraient correspondu à une économie d'environ 19.000 fr,

En ce qui concerne la publication des tables décennales, j'ai le plaisir de vous annoncer que leur impression commencera incessamment. En effet, notre souscription atteint actuellement 23.000 fr. environ et j'adresse à cette occasion nos bien vifs remerciements à M. Albert Scheurer qui, tout en ne souscrivant qu'à une table, a bien voulu nous envoyer une somme de 1.000 fr. D'autre part, j'ai pu, avec le concours efficace de M. Moureu, obtenir de la Caisse des recherches une subvention de 25.000 fr. qui, nous l'espérons, sera renouvelée cette année. Ainsi se trouvera comblée une grave lacune de notre publication.

Enfin, j'appellerai de nouveau l'attention sur l'insuffisance de notre organisation matérielle qui n'a fait aucun progrès au cours de l'année qui vient de s'écouler.

Votre Bureau, mes chers collègues, a fait de son mieux pour améliorer la situation de notre Société à tous les points de vue et peut-être jugerez-vous que l'exposé rapide que je viens de vous donner ne laisse pas une impression trop défavorable. C'est pour moi un agréable devoir de remercier ceux qui furent mes collaborateurs de tous les jours, en particulier notre dévoué Secrétaire général et notre rédacteur en chef, dont la tâche devient chaque jour plus lourde.

Mes remerciements s'adresseront aussi à nos collègues du Conseil dont les avis éclairés ont facilité l'accomplissement du mandat que vous aviez bien voulu me confier. Et maintenant, je cède la place à notre nouveau Président; les services qu'il a déjà rendus à la Société chimique de France sont le gage de ceux que nous pouvons attendre de lui au cours de son triennat qui commence.

En prenant la présidence, M. Ch. Moureu prononce les paroles suivantes :

Mes chers Collègues,

En me choisissant comme Président pour une période de trois années, inaugurant ainsi dans ma personne notre nouveau régime statutaire, vous m'avez fait un très grand honneur. Je vous en

remercie profondément. Je m'engage, en retour, à faire tout ce qui dépendra de moi pour rester digne de votre confiance. Je ne négligerai rien pour que la Société chimique de France devienne chaque jour plus prospère et plus vivante.

La vie de la Société chimique se concentre surtout autour de nos séances et de notre *Bulletin*. Il faut que nos séances profitent le plus possible à nous tous. Pour cela, il nous faut des communications intéressantes, des communications variées, pas trop longues, afin qu'elles puissent au besoin être suivies d'une discussion, et, chose souvent essentielle, précédées d'une introduction explicative, devant faciliter la pleine intelligence du sujet. Je me permettrai, à l'occasion, de rappeler ces deux principes.

En ce qui concerne notre *Bulletin*, vous savez quelle extension a prise dans ces derniers temps la documentation analytique (ce que nous appelons couramment les extraits), grâce à d'importantes subventions que le Parlement nous a allouées. Sous ce rapport, nous avons peu à envier aux publications similaires de l'étranger.

Par contre, nous ne publions pas assez de mémoires originaux. La Société chimique de France incarne, aux yeux du monde, la Chimie française, et il y aurait un intérêt national à ce que son *Bulletin* publiât la plupart des travaux français. Mais trop de chimistes, en France, se contentent de notes aux Comptes rendus de l'Académie des sciences. Nécessairement très sommaires, ces notes sont d'ailleurs presque toujours insuffisantes à qui veut en tirer parti pour des recherches originales. Elles devraient être suivies de la publication de mémoires dans notre *Bulletin*, où les auteurs exposeraient leurs travaux avec les développements nécessaires. Je dois vous annoncer, à ce propos, que votre Conseil vient de décider qu'à l'avenir le nombre de pages réservées à chaque mémoire ne sera plus limité; autant que possible, cependant, il conviendra de faire paraître les mémoires très étendus aux *Annales de Chimie*.

Dans le même ordre d'idées, pour accroître encore l'intérêt du *Bulletin*, le Conseil a pris également une autre décision, qui rencontrera sans doute votre approbation. Nous allons ouvrir une rubrique *Notes de laboratoires*, sous laquelle on pourra faire connaître des procédés de préparation bien étudiés, des appareils qui auront été longtemps soumis à l'épreuve de la pratique, des expériences de cours, etc., toutes choses qu'on ne publie pas d'ordinaire parce qu'on ne les juge pas assez importantes. Ces petits mémoires, modestes, sans aucune prétention, rendront

probablement des services dans les laboratoires, et c'est tout ce qu'en attendront leurs auteurs.

D'autres innovations auront aussi leur tour. Du reste, nous demandons qu'on nous fasse des suggestions ; elles seront examinées par les Commissions et par le Conseil.

Quant à nos conférences, vous savez qu'elles sont unanimement appréciées et qu'elles ont un grand succès. Il y a là une manifestation extrêmement heureuse de notre activité ; nous la favoriserons de tout notre pouvoir.

Mes chers Collègues,

Le long mandat dont vous m'avez investi me semblerait beaucoup trop lourd si je ne savais pouvoir m'appuyer tout d'abord sur le dévouement de notre distingué et actif Secrétaire général, mon vieil ami Ernest Fourneau, et de notre érudit rédacteur en chef, M. Marquis, et ensuite sur celui de nos six Vice-Présidents et des divers membres du Conseil, dont font très heureusement partie, d'après les nouveaux statuts de la Société, tous nos anciens Présidents.

Mais nous sommes, en réalité, une famille. C'est au concours de tous les membres de la Société que je fais appel. Et ici, je m'adresse spécialement aux jeunes, à ceux qui demain prendront le flambeau. Qu'ils viennent à nous en pleine confiance. Nous les accueillerons toujours avec une affectueuse sollicitude, car ils sont l'avenir, l'avenir de la Patrie. Et ils auront souvent la joie de constater que les années ne ravagent pas nécessairement l'esprit et le cœur, et que l'âge n'est pas incompatible avec l'enthousiasme.

Etudes sur une hache grecque préhistorique. Sa composition par l'analyse chimique et l'analyse spectrale. La reconstitution partielle de sa métallurgie par la métallographie spectroscopique.

M. H. Weiss expose la méthode qu'il a suivie, en collaboration avec MM. Dandurand et Dureuil, pour déterminer la composition de la hache en question, d'une époque antérieure à l'époque mycénienne ; il indique comment il a pu obtenir des indications sur la façon dont cet objet a été travaillé. Un mémoire détaillé sera publié au *Bulletin*.

Synthèse photochimique du phosgène.

M. Cathala fait ressortir l'intérêt que présente pour la mécanique chimique l'étude complète de la réaction :

$$CO + Cl^2 = COCl^2$$

La zone d'équilibre comprise entre 300 et 800° prête à des mesures faciles et précises. De plus, l'action catalytique de la lumière permet d'étudier la vitesse de réaction dès la température ordinaire.

Il donne une description détaillée de son dispositif expérimental et signale, comme première conclusion de ses expériences, l'influence retardatrice très accentuée du gaz carbonique, même à l'état de traces, sur la vitesse de la réaction. L'oxygène présente, dans de nombreuses réactions photochimiques, cette action retardatrice. Mais le fait n'avait jamais été signalé pour le gaz carbonique. Des expériences en cours permettront d'étudier de plus près cette influence.

SÉANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1923

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. E. Bayle, licencié ès sciences physiques, chef du service de l'identité judiciaire, Préfecture de police, Paris.

M. René Reich, préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 3, boulevard Morland, à Paris.

M. Hubert Forestier, licencié ès sciences physiques, élève au Laboratoire de chimie minérale du Collège de France.

M. Pierre Louis Lotte, 39, rue Vaneau, Paris, 7e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Tito Balagnasta, ingénieur-chimiste, 1, rue Pomone, à Oloron, Basses-Pyrénées;

Mlle Marguerite Cabanac, préparateur à l'Institut de chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse;

M. P. Chambard, professeur à l'École française de tannerie, 4, rue Victorien-Dardou, à Lyon.

M. G. Huguonin, ingénieur-chimiste, Société Progil, 15, rue des Docks, à Lyon-Vaise.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. J. Pierre Henry, licencié ès sciences, 19, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris, 5e;

M. Henri Lafuma, licencié ès sciences, 27, quai de la Tournelle, Paris, 5e;

M. Alfred Muller, ingénieur-chimiste, 6, rue Léopold-Robert, Paris, 14e;

M. André Charrion, préparateur à la Sorbonne, 14, rue Rosa-Bonheur, Paris, 15e;

M. Roger Boussu, licencié ès sciences, 132, rue Blomet, Paris, 15e;

M. Gérard H. Lafontaine, ingénieur-chimiste, 49, rue Bonaparte, Paris, 6e;

M. Paul Riou, professeur à l'École des Hautes Études commerciales de Montréal (Canada), 26, rue Servandoni, Paris, 6e;

M. Eugène Delauney, licencié ès sciences, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e;

M. Paul Mondain-Monval, ingénieur-chimiste, 151 *bis*, rue Saint-Jacques, Paris, 5e;

présentés par MM. H. Le Chatelier et M. Guichard.

M. Raoul Gros, pharmacien, hôpital Tenon, Paris, 20e, présenté par MM. Hérissey et Bougault.

M. François Salmon Legagneur, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste diplômé E. P. C. I., 77, boulevard Malesherbes, Paris, 8e;

M. Paul Vézinet, licencié ès sciences et en droit, ingénieur diplômé I. C. P., 6, rue Dante, Paris, 5e;

Mlle Marie Clergeot, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste diplômé E. P. C. I., préparateur à l'École de Physique et de Chimie;

présentés par M. Haller et Mme Ramart.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Paul Laffitte, préparateur à la Sorbonne, 18, rue Bapst, à Asnières (Seine);

M. Ladislas Loskiewicz, ingénieur métallurgiste, Académie des mines de Cracovie (Pologne);

présentés par MM. H. Le Chatelier et M. Guichard;

M. Émile Montignie, pharmacien de 1re classe, à Tourcoing, 118, rue de Dunkerque, présenté par MM. Lambling et Polonovski.

M. E. Briner, professeur de chimie théorique et pratique à l'Université de Genève, présenté par MM. A. Pictet et F. Reverdin.

M. Jean Michaud, licencié ès sciences, préparateur de chimie à la Faculté des Sciences (Institut du Pin), 24, cours Georges-Clemenceau, à Bordeaux, présenté par MM. Vèzes et G. Dupont.

M. Roger Uzac, licencié ès sciences, préparateur de chimie à la Faculté des Sciences (Institut du Pin), 26, rue de Rivière, Bordeaux, présenté par MM. Vèzes et G. Dupont.

Un pli cacheté (n° 334) a été déposé par M. F. Boizy, à la date du 8 février 1923.

Présentation d'un four électrique dans le vide.

MM. G. Chaudron et M. Garvin présentent un dispositif permettant de chauffer à des températures de l'ordre de 2000° dans des vides très poussés et cela avec un appareil peu coûteux, pouvant fonctionner directement sur le secteur 110 volts et d'un montage facile.

L'appareil est essentiellement constitué par une double enveloppe métallique, démontable en plusieurs pièces. La partie centrale est un cylindre à double paroi, parcouru de bas en haut par une circulation d'eau. Au-dessous un double fond parcouru par le courant d'eau et comprenant les arrivées de courant et les tubes d'évacuation des gaz. Au-dessus un double couvercle, avec cheminée centrale, cette cheminée est fermée par une plaque de quartz.

Les joints sont réalisés par des surfaces parfaitement dressées avec interposition de graisse.

Dans la partie centrale est disposée une résistance en fil de tungstène à l'intérieur d'une masse réfractaire.

Le dispositif permettant d'obtenir le vide se compose d'une pompe à palettes et d'un éjecteur à vapeur de mercure réuni au four par une grosse canalisation (3 cm. de diamètre). On peut réaliser des vides de l'ordre du 1/1000 de mm. à l'intérieur du

four en une fraction de minute. L'appareil à 2000° consomme environ 1 kw. (10 amp. $\times$ 100 volts).

Les auteurs étudient au moyen de ce four, un certain nombre de réactions métallurgiques. L'appareil a été montré en fonctionnement pendant la séance.

Sur les irido-dipyridino-dioxalates.

M. Delépine expose qu'en vue de déterminer la configuration des irido-dipyridino-tétrachlorures dont il existe deux séries de sels, les uns rouges, les autres orangés, il fut amené à préparer l'irido-dipyridino-dioxalate de potassium $Ir(C^5H^5N)^2(C^2O^4)^2K$.

On obtient un corps cristallisé ayant cette composition lorsqu'on chauffe pendant 4 h. à 130°, avec de la pyridine, soit l'irido-trioxalate de potassium, soit l'irido-dichloro-dioxalate (*cis* dichloré) de Vèzes et Duffour. Les relations de ce dipyridino-dioxalate avec les sels rouges peuvent être établies en le traitant, soit par l'eau régale, soit par l'acide chlorhydrique : dans le premier cas, on arrive à un tétrachlorure iridique dipyridiné qui donne avec l'ammoniaque les mêmes réactions que celui issu des sels rouges; dans le second, on obtient parmi de nombreuses autres substances, un sel $[Ir(C^5H^5N)^2Cl^4][Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)^2Cl^2]$ dont l'ammoniaque sépare le sel ammoniacal rouge $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4.NH^4$ et une combinaison neutre hydroxylée $Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)Cl^2(OH)$ qui est une étape intermédiaire précédant la tétrachloruration.

On conclurait logiquement de là que les sels rouges sont les dérivés *cis* dipyridinés, puisque l'irido-dipyridinodioxalate précité dérive de combinaisons à structure sûrement dissymétrique dans lesquelles la pyridine est censée avoir pris la place des deux chlores en *cis* du dichloro-dioxalate, ou celle d'un C^2O^4 du trioxalate qui est forcément sur deux sommets contigus.

Mais ces réactions, en raison de leur haute température et de leur durée, sont sujettes à caution; les mêmes raisons qui font que les dérivés dichloro-dioxaliques se transforment les uns dans les autres peuvent être invoquées ici en faveur de transpositions; en fait, le sel de strychnine de l'irido-dipyridinodioxalate est indédoublable. Cette expérience étant tenue pour valable, on conclut alors que les sels rouges sont les sels *trans* dipyridinés.

Le fait qu'on obtient l'irido-dipyridino-dioxalate plus aisément et plus vite avec l'isomère dichloro-dioxalaté *trans* qu'avec le *cis* vient renforcer la conclusion précédente. (On a vu dans une autre communication qu'elle découlait aussi de la syncristallisation du

tétrachlorure iridique dipyridiné avec le chlorure platinique dipyridiné d'Anderson.)

M. Delépine dit enfin quelques mots sur les autres corps obtenus dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le dipyridino-dioxalate. Ce sont : le chloro-oxalate aquo-dipyridiné $Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)Cl(C^2O^4)$, corps neutre insoluble ; le chlorure $Cl[Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)^2Cl^2]$ qui est le chlorhydrate de la combinaison $Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)(OH)Cl^2$ retirée du sel complexe cité plus haut. L'ammoniaque en sépare le même corps hydroxylé. Celui-ci est soluble dans les acides et s'en sépare par dilution par suite d'une hydrolyse comparable à celle des sels de bismuth, hydrolyse qui a d'ailleurs été observée aussi sur le composé chromique correspondant $Cl[Cr(C^5H^5N)^2(H^2O)^2Cl^2]$. On trouve aussi des traces du dérivé monopyridiné $Ir(C^5H^5N)Cl^5K^2$ et de chlorhydrate de pyridine, ce qui atteste que l'acide chlorhydrique n'enlève la pyridine que dans d'infimes proportions. Naturellement, il se sépare, en plus, de l'oxalate acide de potassium et de l'acide oxalique.

M. Delépine montre que ces diverses combinaisons résultent, en somme, d'une introduction progressive du chlore à la place du radical oxalique. Le composé $[Ir(C^5H^5N)^2Cl^4][Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)^2Cl^2]$ arrête cette réaction sur la voie de la transformation totale, à cause de son peu de solubilité.

Radioactivité de quelques sources thermales des Pyrénées-Orientales et du Plateau Central.

Au cours des vacances dernières, M. Lepape a mesuré, sur place, la radioactivité (dosage de l'émanation du radium, à l'aide de l'appareil Chéneveau et Laborde) des sources de trois stations thermales des Pyrénées-Orientales : Vernet-les-Bains (10 sources), Thuès-les-Bains (2 sources examinées), Les Escaldes (7 sources) et de deux stations d'Auvergne : Royat (5 sources) et Saint-Nectaire (7 sources examinées).

Toutes les sources étudiées sont plus ou moins radioactives, sauf celles de Saint-Nectaire, où, excepté dans la source Rouge, on ne rencontre que des traces d'émanation du radium. Les stations de Vernet et de Royat possèdent des sources qui permettent de les classer au troisième rang des stations françaises au point de vue de la radioactivité (Vernet-les-Bains, source Providence : 15.7 millimicrocuries par litre d'eau, à l'émergence ; Royat, source Saint-Victor : 15.35 millimicrocuries). Aucune relation systématique ne parait exister entre la radioactivité et quelque autre propriété de

l'eau minérale. Cependant, dans un même groupe de sources, ce sont les sources tempérées qui sont généralement les plus radioactives.

Étude de la déshydratation.

M. Marcel Guichard, en vue de déterminer les états d'hydratation des substances telles que les sels métalliques ou les colloïdes, utilise une méthode cinématique.

Elle est basée sur l'observation des variations de poids, en fonction du temps, non plus à température constante, suivant la technique classique, mais à température régulièrement croissante. Cette manière d'opérer permet, en une seule expérience, de moins d'une heure, d'explorer toute l'échelle des températures et de repérer les phénomènes remarquables qui peuvent se manifester au cours de la déshydratation de la substance étudiée.

L'application de la méthode se fait aisément à l'aide d'une balance ordinaire que l'on transforme en balance à compensation hydrostatique. L'une des extrémités du fléau de la balance porte, suspendue à un long fil, la coupelle, contenant la substance, laquelle se trouve dans un four à gaz à température régulièrement croissante et repérée à chaque instant. L'autre extrémité du fléau porte une tige cylindrique qui plonge en partie dans de l'huile ; l'addition progressive d'huile versée à l'aide d'une burette, permet de compenser par la poussée sur la tige cylindrique les pertes de poids que subit la substance chauffée. Les volumes d'huile versée sont exactement proportionnels aux variations de poids cherchées, si la balance est constamment maintenue au zéro.

L'accroissement régulier de la température du four à gaz se réalise très bien, à l'aide d'un robinet à flotteur que l'on ouvre, automatiquement et très lentement, en faisant écouler le liquide, soutenant le flotteur, hors du vase qui le contient.

Cette méthode cinématique et la méthode statique décrite antérieurement par M. Guichard ont déjà donné, appliquées à l'alumine, des résultats utiles qui seront indiqués ultérieurement.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 25 JANVIER 1923

Présidence de M. P. PASCAL

M. PASCAL montre que l'*analyse magnétique* peut, dans bien des cas, donner des renseignements précieux *sur la constitution des colloïdes minéraux* ou des précipités gélatineux. On est ainsi conduit à considérer les « acides stanniques, métastanniques et parastanniques » comme des gels de bioxyde d'étain et d'eau ; de même les « acides siliciques » de l'école de Tschermack se comportent comme un mélange de silice anhydre et d'eau; enfin l'alumine précipitée gélatineuse est peut être formée initialement d'alumine anhydre évoluant lentement vers l'hydrate normal.

M. H. PÉLABON expose ses recherches *sur le pouvoir thermoélectrique des séléniures d'étain.* — Les deux séléniures d'étain peuvent former avec le platine des couples dont la force électromotrice thermoélectrique croit très rapidement avec la température de la soudure chaude. Ces corps, bons conducteurs, fondent à des températures relativement élevées, ils peuvent servir à préparer des piles thermoélectriques très sensibles.

Dans le couple : protoséléniure-platine le courant va du platine au séléniure à travers la soudure chaude ; la force électromotrice est, toutes choses égales, quatre-vingt fois celle du couple : étain-platine. Jusqu'à 860°, cette force électromotrice croît constamment.

Avec le biséléniure, le courant va au contraire du composé au platine à travers la soudure chaude; la force électromotrice croit lidéairement avec T. Elle diminue quand on dépasse le point de fusion 645°.

Le mélange équimoléculaire des deux séléniures a une force électromotrice qui est la somme algébrique des forces électromotrices des constituants.

M. BOULEZ rappelle que, dès 1892, il s'est occupé des antioxydants et a appliqué certains d'entre eux avec succès dans l'industrie, en réservant l'emploi d'autres, encore plus actifs, par le dépôt en 1895, de plis cachetés. Il tient à faire ressortir la

spécificité de leur action, c'est-à-dire que l'action pour chacun est souvent limitée à un corps ou à un groupe de matières et est inefficace pour d'autres, contrebalancée aussi par des substances activantes. Certains cependant qui ont fait l'objet du dépôt précité ont une action plus générale non seulement pour une même famille mais même pour des substances étrangères. Les matières sur lesquelles M. Boulez a opéré sont plus particulièrement les matières grasses, leurs dérivés, et les composés terpéniques. Elles sont spécialement sensibles aux phénomènes d'oxydation et d'auto-oxydation. L'altération qui en est cause est très préjudiciable tant à la production qu'à la consommation de ces matières. Ce phénomène se manifeste en présence d'eau; il est précédé d'une hydrolyse. En même temps que la réaction aldéhydique se révèle, on constate l'augmentation de l'acidité libre et une diminution de l'indice iode. L'explication d'auto-oxydation que M. Boulez formula était la seule possible, étant données les conditions où elles s'étaient produites. M. Boulez avait essayé : acide phénique, résorcine, hydroquinone, pyrocatéchine, eugénol, etc., tantôt opérant, tantôt inopérant, même à plus de 1 0/0, paralysés sans doute, par des substances activantes. En effet, on a démontré récemment que l'auto-oxydation des acides humiques dans les lignites est déterminée par la présence de corps phénoliques à action également spécifique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 22. — Sur la grandeur moléculaire du graphite aux températures élevées, par A. JOUNIAUX.

(3.2.1923.)

Moissan (1) a montré que, à toutes les températures inférieures à 200° environ, les réactions mettant du carbone en liberté par décomposition des matières organiques, donnent toujours des produits amorphes. A l'analyse, ces produits amorphes accusent d'autant moins de carbone et d'autant plus d'hydrogène que la température de la réaction a été moins élevée. Dans les limites de

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1896, t. 8, p. 466.

températures indiquées, le carbone amorphe obtenu n'est donc pas pur, « il n'est pas comparable à un corps simple, mais il est au contraire assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, de poids moléculaire extrêmement élevé. Il représente le terme extrême des condensations moléculaires » (1).

Lorsqu'on prépare des carbones de pyrogénation aux températures du rouge, on obtient des mélanges de carbone amorphe et de graphite. Ainsi :

Le noir de fumée renferme une trace de graphite (2).

Le noir d'acétylène et le charbon de cornues renferment du graphite (3).

La décomposition du chlorure de carbone, du sulfure de carbone, de l'éther iodhydrique au rouge, donne un mélange de carbone amorphe et de graphite, mélange riche en graphite (3).

La dissolution du carbone au four électrique dans une vingtaine de métaux dont les points de fusion s'étalent entre 650° (Al) et 2000° (Zr.Ir.Ro), donne des mélanges contenant d'autant plus de graphite que s'élève le point de fusion du métal dans lequel ils se sont formés (1).

Lorsqu'on sature de carbone, le fer ou l'argent vers 1150°, on obtient un mélange de carbone amorphe et de graphite; si cette saturation se fait au four électrique vers 3500°, il ne se fait exclusivement que du graphite pur (1).

Enfin, toutes les variétés de carbones de pyrogénation se transforment en graphite pur à la température de l'arc électrique (1).

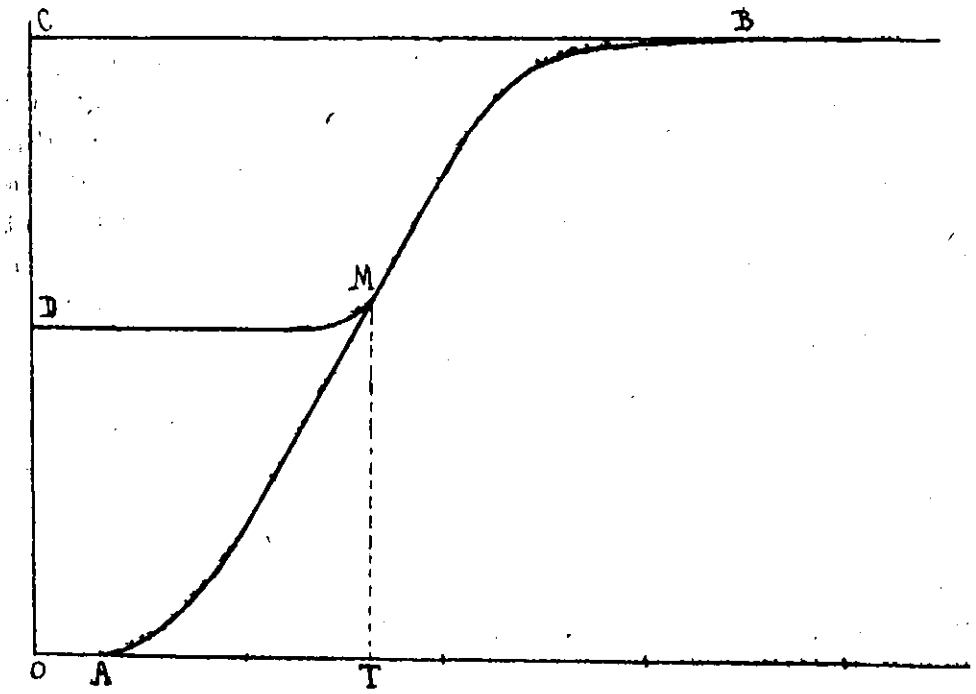
Il convient de rapprocher de ces faits, les déterminations de Schenck et Haller (4) montrant que la tension de vapeur du carbone varie, à une température donnée, avec la nature de la variété choisie. C'est ainsi que ces auteurs ont trouvé les valeurs relatives suivantes :

	Graphite.	Carbone de dissociation de CO.	Charbon de sucre.
600°	1	5	5,5
660	1	6	6,5

Toutes ces observations montrent nettement que la teneur en graphite du système : carbone amorphe-graphite croît lorsque s'élève la température à laquelle il est porté; tout se passe comme si ce système était en équilibre à une température donnée.

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (4), 1866, t. **9**, p. 475.
(2) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (4), 1870, t. **19**, p. 392.
(3) Le Chatelier et Wologdine, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1715.
(4) P. Pascal, *Leçons de métallurgie*, 2e fascicule, p. 30.

Ce n'est que pour respecter une tradition surannée que l'on dénomme : carbone « amorphe », l'un des constituants du carbone noir. Cette expression a perdu son sens éthymologique depuis que des travaux récents ont montré que dans la molécule du carbone amorphe, les atomes constituants étaient disposés suivant des formes géométriques régulières. S'il y a possibilité de syncristallisation de ses deux constituants solides, le système forme une solution solide ; il constitue alors un système univariant, à chaque température correspond, pour une pression donnée, un état d'équilibre indifférent du système, dont la composition est par conséquent bien déterminée. Lorsque la température croit, la proportion de graphite dans le mélange augmente. Enfin, vers 3600°, température de sublination du carbone, la transformation du carbone amorphe en graphite serait complète : le système est formé de graphite pur.



Si nous portons en abscisses les températures et en ordonnées la composition centésimale en graphite du mélange, le lieu des points représentatifs du système est une ligne AMB.

Si l'on refroidit le système de 3600° à la température ordinaire, le point figuratif décrit l'horizontale BC. Les deux lignes AMB et BC limitent la région des faux équilibres.

Si un mélange homogène de carbone amorphe et de graphite préparé à une température relativement basse, est porté à une

température supérieure T, la composition du mélange est donnée par l'ordonnée du point M; si nous refroidissons un tel système jusqu'à la température ordinaire, le point M décrira l'horizontale MD dans la région des faux équilibres.

Cette rapide discussion met en évidence les raisons des divergences des résultats numériques obtenus par les expérimentateurs qui se sont préoccupés de fixer, aux basses températures, les chaleurs spécifiques du carbone amorphe et du graphite : les échantillons de carbones de pyrogénation utilisés dans les mesures, avaient été portés antérieurement à des températures T différentes; la composition du mélange variant d'un échantillon à l'autre, les constantes physiques ne pouvaient être que discordantes à une température déterminée, elles ne pouvaient servir de critérium dans l'appréciation de la condensation du carbone amorphe et du graphite et les essais tentés dans cette direction par Van Kerckhoff, Kolbe, W. Vaubel, ne pouvaient être retenus. Mais, dès que l'on dépasse dans les mesures les températures auxquelles avaient été portés les échantillons lors de leur préparation, les déterminations s'harmonisent : elles montrent nettement, en particulier, que la chaleur spécifique tend vers une limite déterminée, atteinte vers 3000° environ, nous sommes alors en présence de graphite pur : les résultats numériques sont en harmonie avec la règle de Dulong et Petit.

Ainsi, d'après Violle (1), la chaleur spécifique du graphite est à 3000°, égale à 0,535, et la constante de Dulong et Petit devient:

$$0{,}535 \times 12 = 6{,}42$$

Ces considérations vont nous permettre de justifier les résultats obtenus dans la détermination du poids moléculaire du graphite que nous allons aborder.

On sait que la constante cryoscopique K d'un dissolvant est reliée au poids moléculaire M d'un corps dissous par la relation :

$$K = M \left(\frac{C}{P}\right)_0$$

$\left(\frac{C}{P}\right)_0$ étant le coefficient d'abaissement à l'origine.

D'autre part, Vant'Hoff a démontré que :

$$K = \frac{0{,}02\,T^2}{L}$$

(1) *C. R.*, 1895, t. 120, p. 869.

T, étant la température absolue de fusion du dissolvant; L, sa chaleur latente de fusion. On a donc :

$$M = \frac{0{,}02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0} \qquad (a)$$

Cette formule n'est exacte que si la dissolution considérée laisse déposer, lors de sa congélation, des cristaux du dissolvant pur. Rothmund (1) a établi que si la dissolution laisse déposer non pas du dissolvant pur, mais des cristaux mixtes :

$$\frac{C}{P} = \frac{t_0 - t_1}{p_1 - p_2}$$

t_0 étant le point do congélation du dissolvant pur; t, la température à laquelle un mélange fondu à p_1 gr. du corps dissous dans 100 gr. de dissolvant, laisse déposer des cristaux solides à p_2 gr. du corps dissous dans 100 gr. du dissolvant. On a donc dans ce cas :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$$

et la formule (a) s'écrit :

$$M = \frac{0{,}02\,T^2}{L\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0} \qquad (b)$$

Si, pour un dissolvant du graphite, nous connaissons T et L, et si nous déterminons le coefficient d'abaissement à l'origine à l'aide des courbes de solidification des solutions à faible teneur en graphite, nous pourrons aisément calculer M.

En particulier, les courbes de fusibilité des mélanges fer-carbone, à faible teneur en carbone, ont été étudiées par de nombreux expérimentateurs ; c'est à Carpenter et Keeling (2) que revient le mérite d'avoir déterminé les lieux des points de solidification commençante et finissante avec une précision telle qu'il nous a été facile de calculer le coefficient d'abaissement à l'origine ; nous avons trouvé que :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 69{,}3$$

D'après ces auteurs, le point de fusion du fer est fixé à 1505° centigrades, soit 1778° absolus.

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. **24**, p. 705.
(2) *Revue de métallurgie* (extraits), 1904, p. 428.

La détermination de la chaleur latente de fusion du fer a suscité des recherches assez nombreuses. Bakhuis-Roozeboom (1) avait admis, dans son étude sur l'état du carbone dans les cristaux mixtes, qu'elle était égale à 20 calories, alors que Gruner (2) avait déterminé expérimentalement la chaleur latente de fusion des fontes grises qu'il a trouvée égale à 23 calories environ et la chaleur latente de fusion des fontes blanches qui varie de 32 à 34 calories par unité de poids.

En un travail plus récent et bien ordonné, Schmidt (3) a trouvé $L = 59^{cal}$, résultat que nous utiliserons.

Nous ne citerons que pour mémoire les résultats obtenus par Lewis (4) qui, admettant que dans la fonte, tout le carbone est à l'état de carbure de fer et utilisant les résultats numériques de Carpenter et Keeling, d'ailleurs inexactement transcrits, trouve que $L = 30^{cal}$, valeur manifestement trop faible.

L'équation (*b*) donne : $M = 15.4$.

Une conclusion sensiblement identique nous est donnée par les mélanges cobalt-carbone dont l'étude de la fusibitité a été faite par Gerh Bœcker (5). La considération des points de solidification commençante et finissante permet de calculer le coefficient d'abaissement à l'origine que nous avons trouvé égal à 63,7.

Le point de fusion du cobalt est situé à 1448° centigrades, soit à 1721° absolus.

La chaleur latente de fusion du cobalt n'ayant fait l'objet à notre connaissance d'aucune détermination expérimentale directe, nous l'avons calculée d'après la formule de Richards :

$$L = \frac{2,1\,T}{A}$$

A désignant le poids atomique de l'élément considéré, on trouve ainsi, tout calcul fait : $M = 15,1$.

Il aurait été intéressant de poursuivre cette étude en des limites de températures beaucoup plus larges. O. Ruff et ses collaborateurs ont étudié la solubilité du carbone dans l'antimoine,

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* (5), 1900, t. 6, p. 645.

(2) *Annales des Mines*, 1873, t. 4, p. 224.

(3) *Métallurgie*, 1910, t. 7, p. 164.

(4) *Zeits. f. Elektr. Chem.*, 1912, t. 18, p. 158.

(5) *Métallurgie*, t. 9, p. 300.

le bismuth, le plomb, le cuivre, l'argent (1), le chrome (2) et le vanadium (3), mais ils n'ont pas exploré la région en laquelle les mélanges expérimentés renferment des proportions de carbone inférieures à celles que contient l'eutectique : le calcul du coefficient d'abaissement à l'origine était impossible.

L'allure générale des courbes représentant les variations de la chaleur spécifique avec la température montre que vers 1500°, les proportions centésimales de graphite dans le mélange graphite-carbone amorphe sont considérables. Ce sont donc les propriétés du graphite qui imposent au mélange ses caractéristiques générales et nous sommes autorisés à formuler la conclusion suivante : vers 1500°, et à fortiori à des températures plus élevées, la molécule de graphite est monoatomique en solution.

Les déterminations récentes de Debye et Scherrer d'une part, et Hull, de l'autre, permettent de penser que, à la température ordinaire, la molécule de graphite est constituée par 6 atomes de carbone, disposés suivant les sommets d'un hexagone régulier, chacun de ces atomes étant relié au suivant par des valences alternativement simples et doubles, la 4e valence soudant les molécules entre elles (4).

L'élévation de température et la dissolution ont donc pour effet de provoquer une désagrégation de l'édifice moléculaire, désagrégation d'autant plus complète que la température est plus élevée.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que si à ces températures la molécule de graphite est formée d'un seul atome, il est légitime de calculer en particulier le poids moléculaire à 1500° centigrades par l'application de la règle de Dulong et Petit. D'après Violle, la chaleur spécifique du graphite est égale à cette température, à 0,44.

La constante de Dulong et Petit étant égale à 6,4, on a :

$$p = \frac{6,4}{0,44} = 14,5$$

résultat concordant avec ceux que nous avons précédemment obtenus.

(1) O. Ruff et B. Bergdahl, *Zeits. f. anorg. und allgemeine Chemie*, 1919, t. 106, p. 91.

(2) O. Ruff et T. Foehr, *Zeits. f. anorg. Chem.*, 1918, t. 104, p. 27.

(3) O. Ruff et W. Martin, *Zeits. f. angewandte Chemie*, 1912, t. 25, p. 54.

(4) D. Florentin, *Conférence de la Société chimique de France* du 26 mai 1922.

La moyenne de ces résultats s'écarte nettement de la valeur 12 du poids atomique du carbone.

Il est indéniable que nos calculs cryoscopiques sont entachés d'une erreur provenant du retard thermique présenté par la cristallisation du solidus, en sorte que l'estimation des températures de solidification finissante est toujours trop basse. Il en résulte que p_2 est trop faible, (p_1-p_2) est surestimé et la valeur calculée de M est trop élevée.

Sans nous dissimuler l'importance de cette erreur, il est probable qu'elle ne justifie que partiellement l'écart observé : l'application de la règle de Dulong et Petit nous a présenté une divergence similaire.

Il faut sans doute y trouver l'influence perturbatrice du carbone que nous avons continué à dénommer « amorphe » quoiqu'il se différencie du graphite autrement que par une différence essentielle entre les propriétés cristallogéniques. Nous espérons être en mesure de préciser prochainement la nature de cette influence perturbatrice.

(Faculté des Sciences de Lille).

N° 23. — Diagrammes de solidification du système $MgCl^2$-KCl-$BaCl^2$; par MM. C. MATIGNON et J. VALENTIN.

(1.1.1923).

Il était intéressant d'étudier le système $MgCl^2$-KCl-$BaCl^2$, ce mélange salin étant susceptible de fournir un électrolyte pour la préparation du magnésium, et de donner une nouvelle illustration de la théorie des mélanges ternaires complexes.

L'analyse thermique de ces trois sels pris deux à deux a donné les résultats suivants :

La courbe de solidification commençante du système $MgCl^2$-KCl, déterminée par Menge (1) présente deux eutectiques respectivement à 470° et 425°, avec formation du composé $MgCl^2$-KCl. Le mélange $BaCl^2$-$MgCl^2$ fournit un diagramme (2) très simple, donnant un eutectique à 550° pour une proportion de 36 0/0 molécules de $MgCl^2$.

Avant de faire notre étude, nous avons vérifié, au moins pour les points principaux de ces diagrammes, les mesures effectuées

(1) MENGE, *Zeit. anorg. Chem.*, 1911. p. 72.
(2) SANDONINI, *Gazz. chim. ital.*, 1914, t. 44 (1), p. 297.

par ces différents auteurs. Nos expériences ont donné des résultats concordant avec les leurs, sauf pour le second eutectique du système $MgCl^2$-KCl que nous avons trouvé à 440° au lieu de 425°.

Méthode employée.

Nous nous sommes servis pour faire nos mesures du couple thermo-électrique en platine et platine rhodié de M. Le Chatelier, en relation avec un appareil photographique enregistreur de Rengade (2).

Sur chaque cliché nous avons pris comme points de repère de l'échelle des températures le point d'ébullition du soufre (445°), et le point de fusion du chlorure de sodium (800°).

Nous avons opéré sur une quantité de matière de 35 gr. environ, contenue dans un creuset de porcelaine, celui-ci, malgré la température à laquelle nous portions le mélange salin, restait inattaqué. Tous nos sels avaient été fondus au préalable et conservés à l'abri de l'humidité de l'air.

Pour éviter le plus possible toute volatilisation et toute oxydation du chlorure de magnésium, nous ne l'avons introduit chaque fois que lorsque le mélange des deux autres chlorures était complètement à l'état liquide.

L'appareil enregistreur ne pouvant avoir une fixité parfaite, nous avons préféré faire des doubles courbes en réchauffant et en refroidissant deux fois de suite le même mélange, n'admettant que les phénomènes enregistrés à une même température sur les deux courbes.

Représentation triangulaire.

Nous avons employé pour représenter le résultat de nos expériences un diagramme triangulaire.

Rappelons ces propriétés :

Si étant donné un triangle équilatéral ABC, on fait correspondre à chacun des sommets un sel, et si, d'un point M à l'intérieur, on mène des parallèles aux trois côtés, on a la relation :

$$Mr + Mp + Mq = AB = \text{constante}$$

(1) Gemsky, *N. Jahr. Min.*, 1913, t. 36, p. 251.

(2) Rengade, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1909, t. 7, p. 934. *Rev. de Métallurgie* 1909, t. 6, p. 934.

En désignant par 100 cette somme constante, égale aux côtés, le point M représente un alliage contenant :

Mq 0/0 mol. de A

Mr 0/0 mol. de B

Mp 0/0 mol. de C

Les points situés sur les côtés correspondent aux systèmes binaires, les sommets aux sels purs.

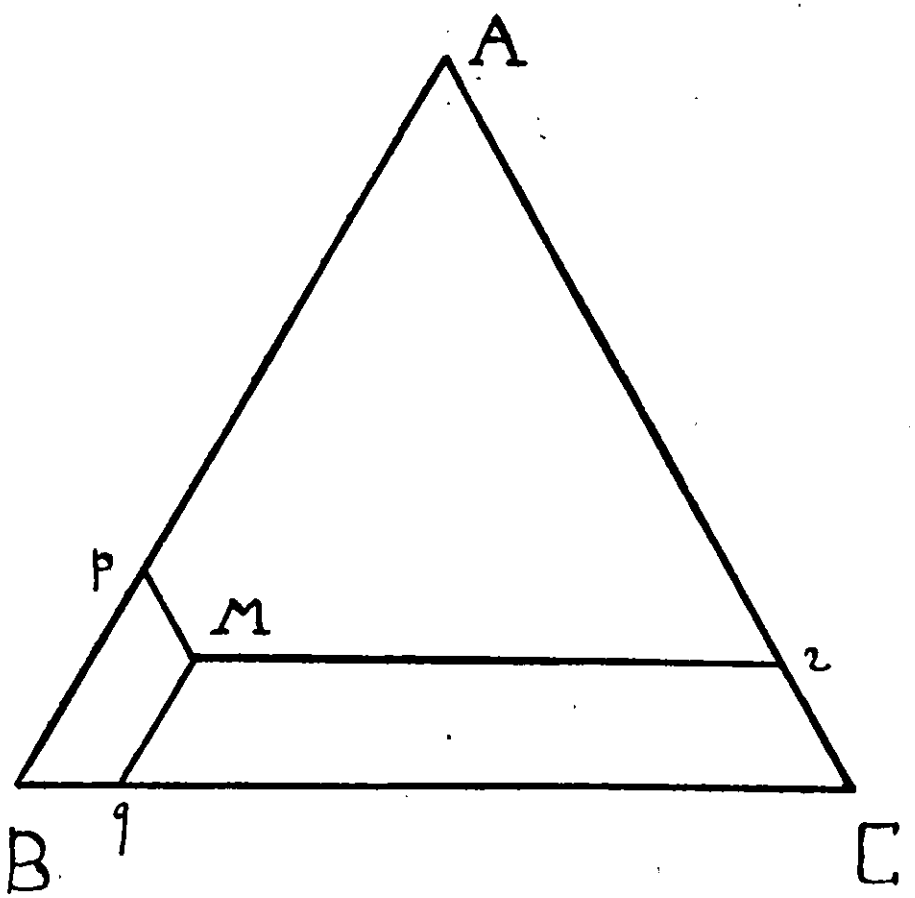


Fig. 1.

Pour représenter la température de solidification en M, on élève une perpendiculaire au plan A, B, C. Sur cette droite on porte une température correspondante, l'ensemble de ces points donne la surface de solidification commençante.

Marche de la solidification.

Si nous refroidissons lentement, après fusion complète, un mélange de trois sels A, B, C, de composition correspondant à un

point M, à température T_1, un des trois sels B, par exemple, se dépose. La température continuant à s'abaisser, le liquide perd seulement du corps B, sa composition dès lors se modifie de façon à laisser constant le rapport du sel A au sel C.

Le point figuratif du liquide décrit en projection la droite B M prolongée. A température T_2, se dépose du corps B comme précé-

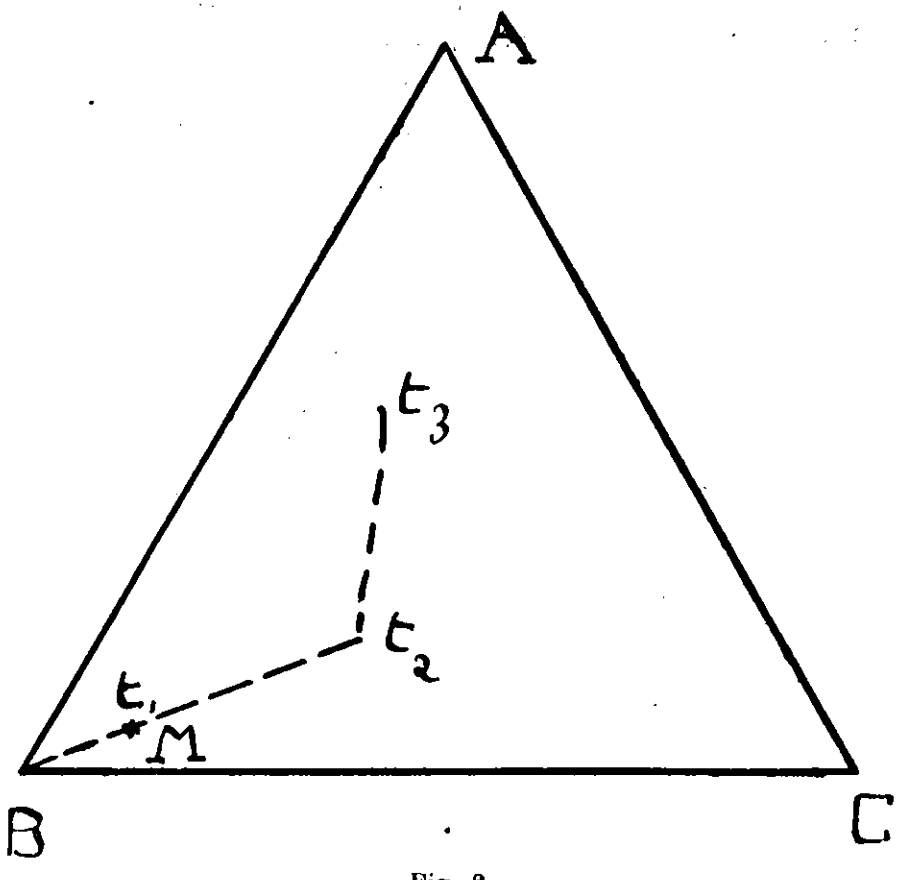


Fig. 2.

demment. Mais le corps C commence aussi à se déposer, le point figuratif quitte alors, en projection, la droite B M pour décrire une courbe qui est un eutectique secondaire (*fig.* 2).

La température continuant toujours à s'abaisser, trois sels se déposent simultanément à T_3 qui est un eutectique ternaire.

La solidification se fait donc en trois périodes : la courbe de refroidissement présente dès lors trois phénomènes thermiques successifs.

Deux brisures se produisent aux températures T_1 et T_2 et finalement un palier eutectique se forme à température T_3 (*fig.* 3).

La méthode généralement employée par la plupart des auteurs, qui consiste à obtenir un grand nombre de points de solidification

commençante est longue surtout dans le cas où il y a des composés binaires.

C'est pourquoi il nous a paru plus rapide de déterminer tout le diagramme à l'aide de plans particuliers, en prenant, quand cela

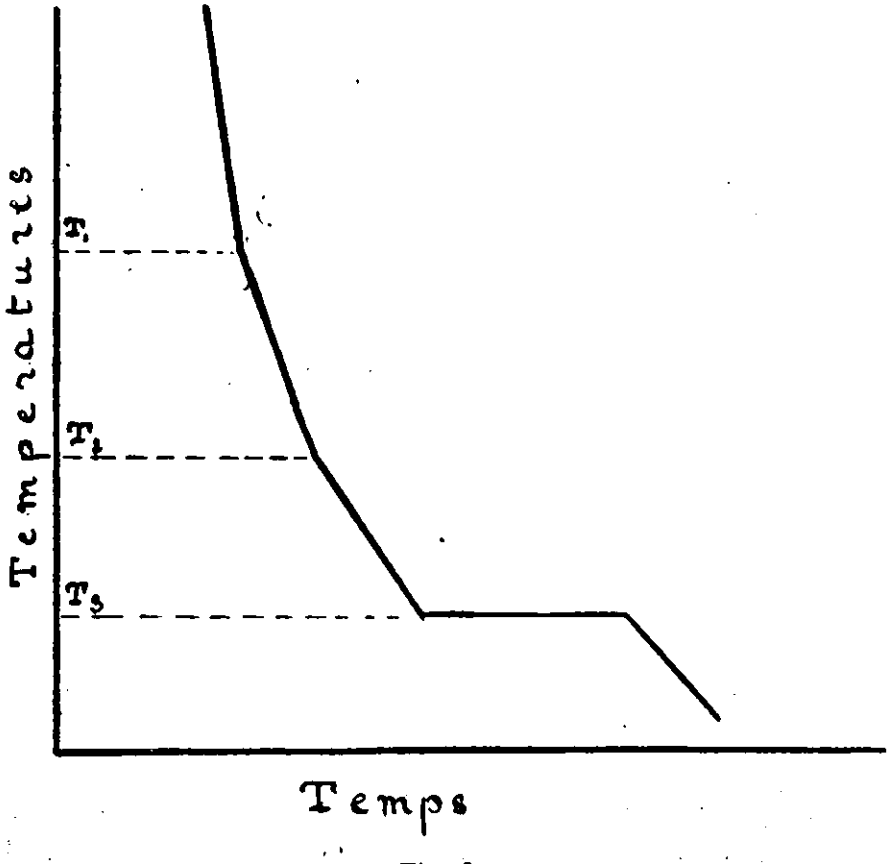


Fig. 3.

est nécessaire la température de solidification commençante de quelques points convenablement choisis.

Comme plans, il était indiqué de déterminer les plans verticaux, joignant les sels purs deux à deux.

I. — *Plan* $(2KCl.BaCl^2)$-$(MgCl^2.KCl)$.

Nous avons effectué six mesures, résumées dans le tableau I et la fig. 4. La solidification s'effectue comme celle d'un mélange binaire simple, au moment du dépôt des deux corps, la solidification se fait à température constante.

Ces résultats expérimentaux ont ainsi confirmé la théorie de ces plans.

Tous les systèmes liquides, dont le point figuratif se projette

sur le plan ($BaCl^2.2KCl$)-($MgCl^2KCl$), peuvent en effet toujours se ramener à un mélange de $BaCl^2,2KCl$ et de $MgCl^2.KCl$. Ce qui entraîne comme conséquences que le système achèvera sa solidifi-

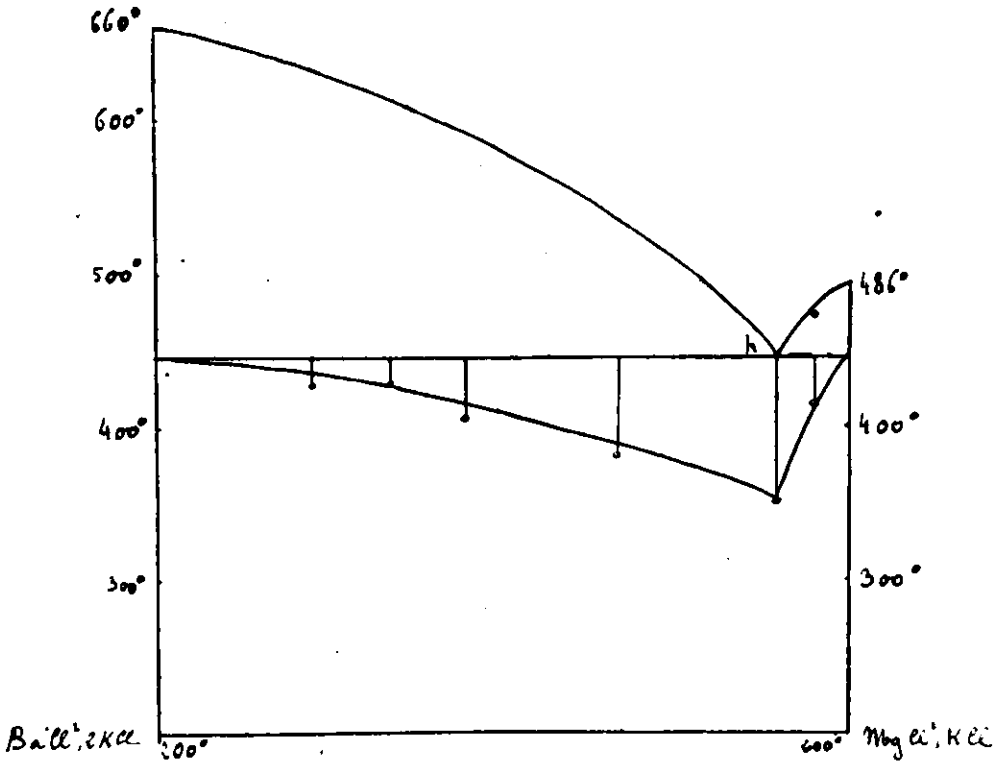


Fig. 4.

cation au point de rencontre du plan et de la ligne eutectique binaire sans qu'il soit nécessaire d'atteindre un eutectique ternaire.

Les équations de la droite A, B qui passe par les points A et B dont les coordonnées sont :

	y	z
(A)	$\frac{2}{3}\times 100$	$\frac{1}{3}\times 100$
(B)	$\frac{1}{2}\times 100$	0

doivent être de la forme $y+bz+c=0$ et doivent satisfaire aux deux égalités :

$$\text{(A)} \quad \frac{2}{3}\times 100+b\frac{1}{3}\times 100+c=0$$

$$\text{(B)} \quad \frac{1}{2}\times 100+c=0 \qquad b=-\frac{1}{2} \qquad c=-50$$

Donc l'équation de la droite sera :

$$y = \frac{1}{2} z + 50$$

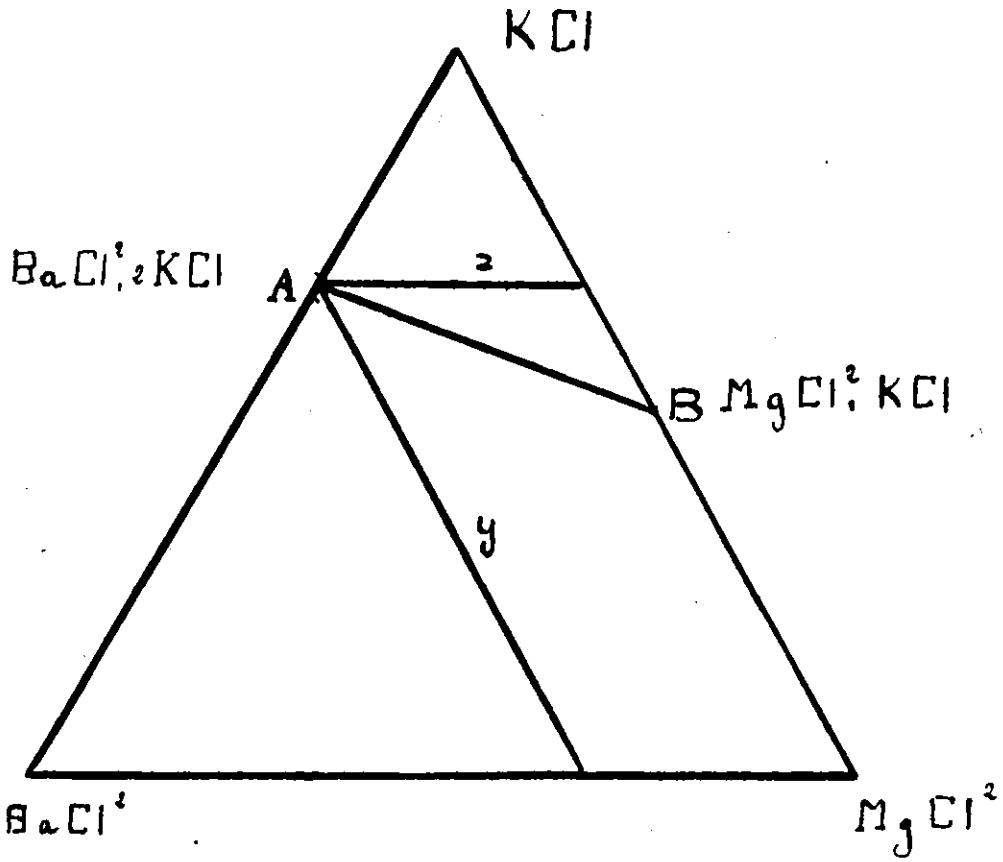


Fig. 5.

D'autre part, un mélange quelconque de coordonnées y et z doit pouvoir se décomposer en un mélange des deux corps ($BaCl^2$,2KCl), et ($MgCl^2$-KCl). Soient y et z ces coordonnées (Mol KCl) et (Mol $BaCl^2$).

a mol. de KCl unies à $BaCl^2$:

$$a = 2z$$

b mol. de KCl unies à $MgCl^2$:

$$b = (100 - y - z)$$

$$a + b = y = 2z + 100 - y - z$$

$$y = 100 + z - y$$

$$2y = 100 + z$$

$$y = 50 + \frac{1}{2} z$$

C'est précisément l'équation de la droite AB.

Donc, le lieu des mélanges susceptibles de se décomposer ainsi est bien la droite joignant les points figuratifs des deux composés.

Tout se passe donc comme si on avait affaire à un système binaire.

Nous avons surtout déterminé le diagramme à l'aide de la longueur des paliers, les points de solidification commençante étant dans la plupart des cas insuffisamment marqués sur nos courbes.

TABLEAU I.

	Numéro de la mesure					
	23	24	25	26	27	28
Conc. 0/0 en $MgCl^2$ (mol.).	11	16.5	22.5	33.5	45	48
Conc. 0/0 en $BaCl^2$.....	26	22	18.5	10.5	3	1
Solidif. commençante.....	646°	—	—	—	—	465°
Solidif. secondaire.....	440°	445°	445°	440°	445°	440°

II. — *Plan* ($BaCl^2$)-($MgCl^2$,KCl). *Un seul eutectique ternaire.*

Nous l'avons déterminé à l'aide de dix mesures dont le tableau II et la figure 6 donnent le résumé.

Le point figuratif de la solidification d'un mélange compris entre $BaCl^2$ et *j* où entre $MgCl^2.KCl$ et *i*, reste dans le plan jusqu'aux points eutectiques secondaires *j* ou *i*, qui correspondent aux températures où se dépose $BaCl^2;2KCl$, puis quitte le plan pour se diriger vers O_2, point où se déposent les trois sels ($BaCl^2$), ($BaCl^2.2KCl$) et ($MgCl^2.KCl$).

Le fait que le point figuratif reste dans le plan jusqu'à l'eutectique secondaire, peut se démontrer de la façon suivante :

Si étant donnés trois corps A, B, C, il existe une combinaison nA + B, un point M situé sur la nappe du corps nA + B aura son point de solidification commençante en M, puis se déplacera dans un plan vertical dont la trace passera par M et le point figuratif de la combinaison nA + B.

En effet, appelons *a*, *b*, *c*, les trois coordonnées du point M et

considérons la solidification arrivée en M' de coordonnées y et z, correspondant à a et b.

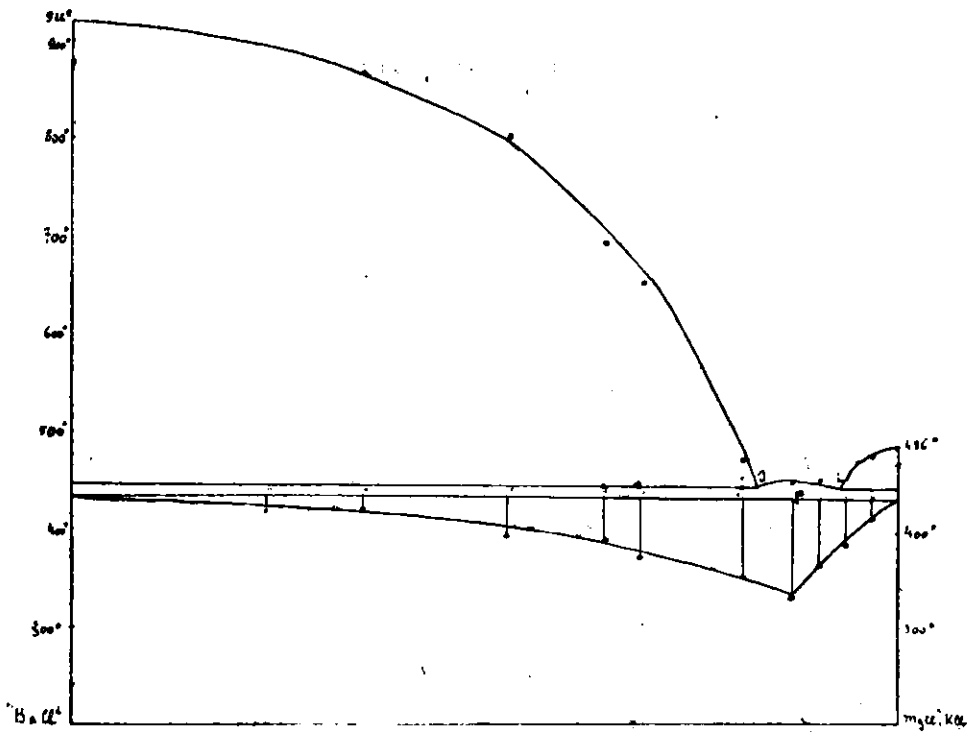


Fig. 6.

En M le liquide avait la composition :

a mol. A

b mol. B

c mol. C

$$a + b + c = 100$$

En passant de M en M', nx mol. de A se sont solidifiés et par conséquent x mol. de B ont fait de même.

Il reste :

$(a - nx)$ mol. de A

$(b - x)$ mol. de B

c mol. de C

dont la somme $a + b + c - (n + 1)x = 100 - (n + 1)x$.

Les coordonnées de M sont donc :

$$y = \frac{(a - nx)\,100}{100 - (n+1)\,x}$$

$$z = \frac{(b - x)\,100}{100 - (n+1)\,x}$$

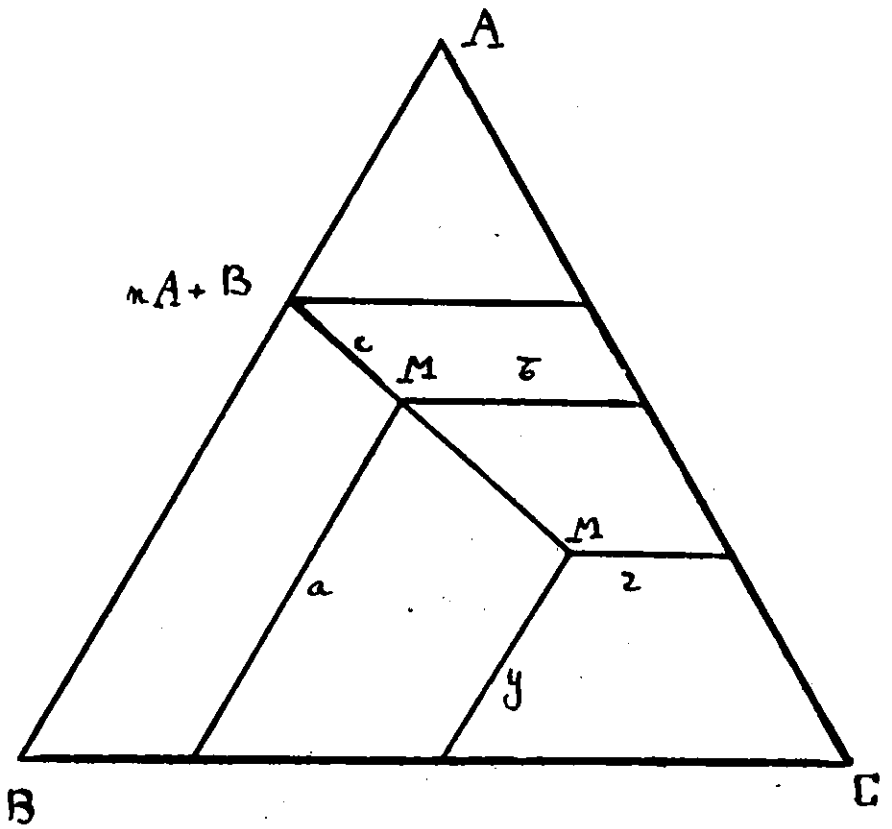


Fig. 7.

Pour avoir l'équation de la courbe, il suffit d'éliminer x entre les deux relations :

$$100\,y - (n+1)\,x\,y = 100\,a - 100\,n\,x$$

$$x\,[100\,n - (n+1)\,y] = 100\,a - 100\,y$$

$$x = \frac{100\,(a - y)}{100\,n - (n+1)\,y}$$

$$z = \frac{100\,(nb - a) - y\,[(n+1)\,b - 100]}{100\,n - (n+1)\,a}$$

La courbe est donc une droite.

Démontrons que cette droite passe par le point D, dont les coordonnées sont :

$$y = \frac{n \times 100}{n+1}$$

$$z = \frac{100}{n+1}$$

Pour cela il suffit de remplacer y et z par leur valeur dans l'équation de la droite.

Nous arrivons ainsi à une identité, ce qui nous montre que les points M, M' et D sont en projection sur une même ligne droite.

Quant au point représentatif d'un mélange compris entre j et i, il sort du diagramme, dès que la solidification commence, pour suivre un plan vertical, dont la trace passe par le point $BaCl^2 2KCl$ et le point de solidification commençante du mélange considéré, puis rencontre la ligne eutectique secondaire bo_2 ou ho_2, et enfin se dirige vers o_2 comme précédemment.

Sur le diagramme (*fig.* 6) nous avons indiqué la longueur des paliers ternaires. Le palier maximum doit se trouver en projection sur la droite joignant o'_2 au point $BaCl^2,2KCl$ (Cf. *fig.* 9).

TABLEAU II.

	Numéro de la mesure				
	13	14	15	16	17
Conc. 0/0 en $MgCl^2$ (mol.)	9	15	26.5	32	34
Conc. 0/0 en $BaCl^2$	81.5	69.5	46.5	35	28
Solidif. commençante	—	870°	810°	720°	650°
Eutectique secondaire	—	—	—	—	440°
Eutectique ternaire	432°	430°	430°	435°	430°

	Numéro de la mesure				
	18	19	20	21	22
Conc. 0/0 en $MgCl^2$ (mol.)	40.5	43.5	45	46	48
Conc. 0/0 en $BaCl^2$	17.5	12	8.5	7	2.5
Solidif. commençante	460°	445°	440°	—	460°
Eutectique secondaire	440°	—	—	—	440°
Eutectique ternaire	430°	430°	435°	435°	430°

III. — *Plan* ($BaCl^2.2KCl$)-($MgCl^2$). *Deux eutectiques secondaires.*

Nous avons effectué douze mesures résumées dans le tableau III et la figure 8.

Le point figuratif de la solidification d'un mélange compris entre $BaCl^2.2KCl$ et *k* ou entre $MgCl^2$ et *l*, reste dans le plan jusqu'aux points eutectiques secondaires *k* ou *l*, qui correspondent

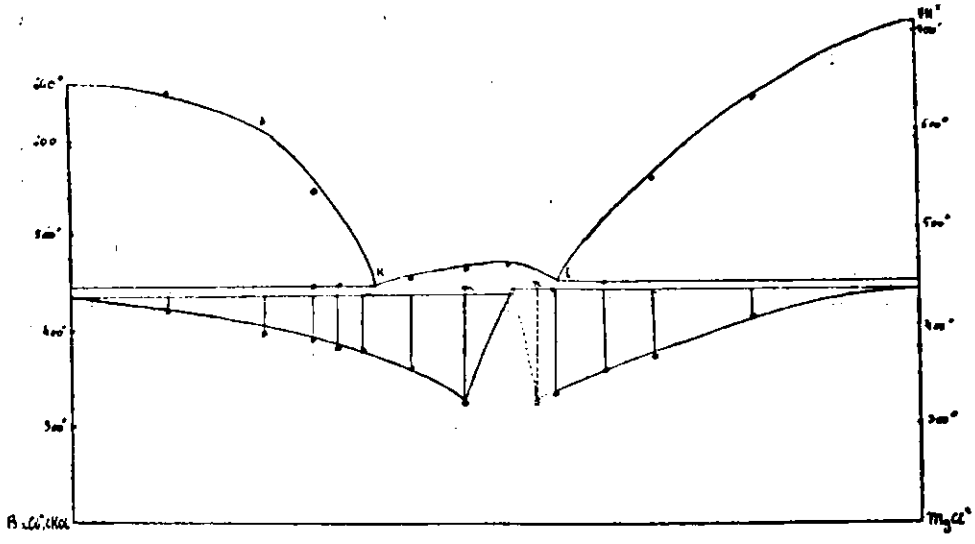


Fig. 8.

aux températures où se dépose $BaCl^2$, puis quitte le plan pour se diriger soit vers o_2 où se déposent les trois sels ($BaCl^2$), ($BaCl^2.2KCl$) et ($MgCl^2.KCl$), soit vers o_2 où se déposent les trois sels ($BaCl^2$), ($MgCl^2$), ($MgCl^2.KCl$).

Quant au point représentatif d'un mélange compris entre *k* et *l*, il sort du plan dès que la solidification commence, pour suivre un autre plan vertical dont la trace passe par le point $BaCl^2$ et le point de solidification commençante du mélange considéré, puis rencontre l'un des eutectiques secondaires bo_2, o_2o_3 ou co_3, et enfin se dirige vers o_2 ou o_3.

Sur le diagramme (*fig.* 8), nous nous sommes servis comme pour les autres de la grandeur des paliers ternaires (1) qui sont maxima pour une composition telle que la trace du plan vertical passant par $BaCl^2$ et le point de solidification commençante du mélange considéré passe aussi par o_2 et o_3. Le palier ternaire au contraire, disparaît pour une composition telle qu'en projection, le point considéré, le point $BaCl^2$ et le maximum de la ligne o_2, o_3, soient en ligne droite.

(1) Nous remercions M. Chaudron des idées intéressantes qu'il nous a suggérées à ce sujet.

TABLEAU III.

	Numéro de la mesure					
	1	2	3	4	5	6
Conc. 0/0 en $MgCl^2$ (mol.)	11.5	22.5	28.5	31.5	34	39
Conc. 0/0 en $BaCl^2$	29.5	26	24	23	22	20.5
Solidif. commençante	650°	630°	540°	—	—	470°
Eutectique secondaire	—	445°	445°	445°	—	—
Eutectique ternaire	437°	432°	432°	432°	432°	—

	Numéro de la mesure					
	7	8	9	10	11	12
Conc. 0/0 en $MgCl^2$ (mol.)	45	51.5	56.5	63	68	79
Conc. 0/0 en $BaCl^2$	18.5	16.5	14.5	12.5	11	7
Solidif. commençante	470°	475°	450°	490°	540°	620°
Eutectique secondaire	—	—	—	490°	—	—
Eutectique ternaire	—	—	—	445°	440°	440°

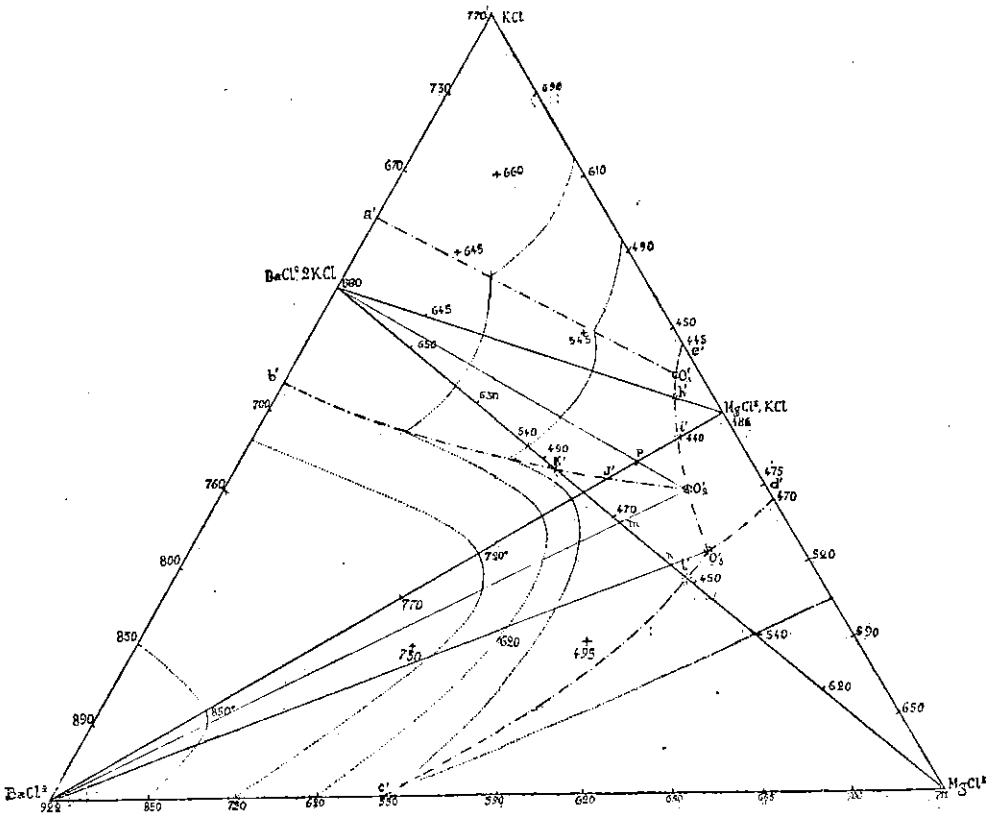


Fig. 9.

CONCLUSIONS

Nous avons ainsi obtenu une surface à cinq nappes, correspondant au dépôt de chacun des sels purs (*fig.* 9), les coupes d'intersection suivant lesquelles se déposent les eutectiques binaires se coupent aux trois points triples o_1, o_2 et o_3, la mesure des paliers ternaires maxima permet une détermination des points o_2 et o_3, qui sont situés respectivement en projection sur les traces des plans ($BaCl^2.m$), ($BaCl^2.n$) et ($BaCl^2.2KCl.p$). Le point o_1 a été déterminé à l'aide de lignes de niveau.

(Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France).

N° 24. — Contribution à l'étude du mécanisme des réactions catalytiques. Décomposition de l'eau oxygénée par les oxydes métalliques; par **J. CLARENS.**

(3.2.1923.)

La décomposition de l'eau oxygénée par les oxydes métalliques est-elle le résultat d'un processus purement physique ou bien d'un processus chimique lié à la formation de peroxydes instables se formant aux dépens de l'eau oxygénée puis se détruisant, cela jusqu'à épuisement de l'eau oxygénée?

La présente étude a pour but la solution de cette question.

Appareil et considérations générales.

J'utilise pour cette étude un dispositif que j'ai déjà employé en plusieurs circonstances. En particulier, voir : Type simplifié d'uréomètre à volume constant, par M. A. Job et le Dr Clarens, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er août 1909.—Application des lois de la cinétique chimique à l'analyse quantitative : Du dosage fractionné des tannins en général et des tannins du vin en particulier, par J. Clarens, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 837; 1921.

Je rappelle brièvement sa description : il se compose essentiellement d'un flacon hermétiquement fermé par un bon bouchon en caoutchouc percé de trois trous livrant passage, l'un (**A**) à la queue d'une pipette qui plonge dans le flacon, le deuxième (B) à un tube de verre court relié par un caoutchouc à la queue de la pipette :

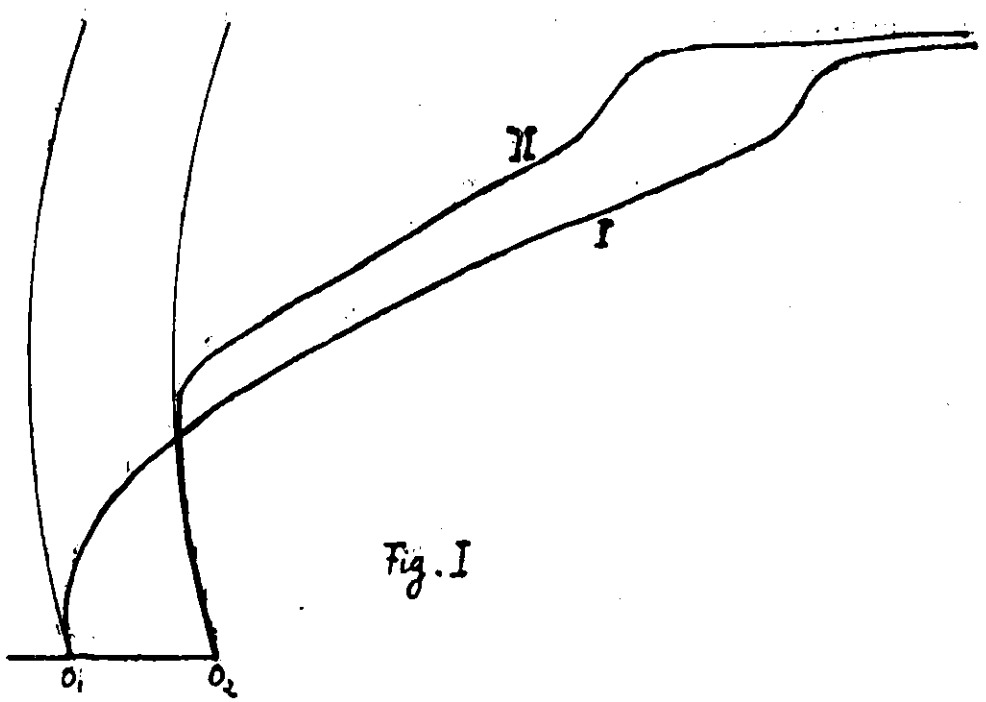
on peut ainsi faire écouler le liquide de la pipette dans le flacon sans modifier le volume gazeux de l'appareil fermé; le troisième (C) porte un tube de verre relié par un caoutchouc à un manomètre donnant à chaque instant la pression dans l'appareil. Une pince placée sur le caoutchouc reliant (A) et (B) permet de faire écouler dans le flacon, au moment voulu, le contenu de la pipette. L'appareil, la pipette remplie, a une capacité de $147^{cc},5$. La pipette contient $3^{cc},05$.

Je produis dans l'appareil même l'oxyde métallique étudié ou, plus exactement, l'hydrate d'oxyde par action d'un alcali, soude par exemple, sur un sel du métal. On voit que le dispositif décrit me permet ou de faire tomber le sel métallique dans le mélange d'eau oxygénée et d'alcali fait à l'avance dans le flacon, ou de faire tomber l'alcali en quantité quelconque, de la pipette dans le flacon renfermant le mélange eau oxygénée-sel métallique, ou encore de faire réagir l'eau oxygénée renfermée dans la pipette sur l'hydrate d'oxyde précipité à l'avance par action de l'alcali sur le sel métallique.

Je suis la décomposition de l'eau oxygénée sur le manomètre accusant l'augmentation de pression qui résulte du dégagement de l'oxygène provenant de cette décomposition. Il est évident que l'emploi d'un manomètre enregistreur faciliterait singulièrement l'étude du phénomène. J'ai pu me procurer, grâce à l'aimable obligeance de M. le prof. Giran, un de ces instruments qui malheureusement, ne remplit qu'imparfaitemént les conditions exigées : c'est un manomètre enregistreur Richard, fait pour les pressions minimes de l'ordre de 4 cm. de mercure; de plus, le système d'inscription ne permet pas la lecture directe des graphiques obtenus : le style est porté par un levier mobile autour d'un axe (longueur du levier, du style inscripteur à l'axe = 14 cm., hauteur de l'axe de rotation au-dessus du plan de base du cylindre enregistreur = 4 cm.); on voit donc que le graphique ne donne directement que les ordonnées-pressions (et encore avec une correction, légère il est vrai, les indications du manomètre n'étant pas rigoureusement proportionnelles aux pressions); les temps correspondants seront déterminés par l'intersection avec la ligne de base, de circonférences de rayon = 14 cm. dont les centres sont situés sur une parallèle à cette ligne menée à une hauteur de 4 cm. au-dessus de cette dernière, ces circonférences passant par le point considéré du graphique; enfin, la vitesse du cylindre — un point de sa surface parcourt un centimètre en 3 min. 33 sec. — ne permet pas la mesure des temps avec une approximation suffisante

dans la plupart des déterminations. Néanmoins, cet instrument m'a été précieux pour l'étude en quelque sorte qualitative de la marche des réactions.

Son emploi nous permettra une première constatation : pour étudier la marche de la décomposition de l'eau oxygénée, du moins dans les conditions réalisées dans mes expériences *il est indispensable d'agiter constamment l'appareil.* Dans la figure 1, les courbes I et II ont été obtenues dans les mêmes conditions, sauf



que pour la courbe I, l'appareil a été agité aussitôt que le mélange des liquides réagissants, a été obtenu; pour la courbe II, au contraire, l'agitation n'a commencé qu'un certain temps après le mélange des liquides réagissants, ce temps étant mesuré par la longueur $O_1 O_2$. On voit que la décomposition de l'eau oxygénée se poursuit en l'absence de toute agitation et que le dégagement d'oxygène ne peut lui servir de mesure que si l'appareil est constamment agité.

L'examen de ces deux courbes nous amène à une autre constatation : le dégagement de l'oxygène produit par la décomposition de l'eau oxygénée peut être considéré comme instantané.

Résultats. — J'ai étudié l'action sur l'eau oxygénée des hydrates d'oxyde de la plupart des métaux usuels. Je n'en retiendrai que les particularités qui présentent quelque intérêt au point de vue spécial précisé par le titre de cette note. Dans la plupart de mes déterminations j'ai utilisé de l'eau oxygénée dite pure à 10 vol. ou des dilutions. Dans chaque cas, la connaissance du volume de l'appareil permet de déduire la dilution employée de la dénivellation manométrique déterminée par la destruction complète d'un volume déterminé d'eau oxygénée.

Manganèse. — La courbe 1 de la figure 1 a été obtenue en mettant dans le flacon 9 cc. d'eau, 3 cc. d'une solution de soude à 30 0/0 et 3 cc. d'une solution d'eau oxygénée, puis versant immédiatement avant d'agiter $3^{cc},05$ d'une solution de sulfate manganeux à 1/600.

Au début, le mélange obtenu est brun clair, sensiblement limpide et il est constitué vraisemblablement par une solution colloïdale de bioxyde de manganèse. Mais à un moment donné, la solution ou la pseudo-solution, si on veut, se trouble : il s'y forme un précipité brun verdâtre et qui adhère aux parois du verre avec une telle énergie que les lavages à l'eau ne peuvent l'enlever, on est obligé d'avoir recours à l'acide chlorhydrique concentré. A ce même moment, la courbe se relève brusquement indiquant un accroissement considérable de la vitesse de décomposition.

Notons que cette première constatation est défavorable à l'hypothèse du processus chimique de décomposition par formation temporaire de peroxydes instables. C'est, en effet, au moment où l'eau oxygénée est presque entièrement décomposée, au moment où le précipité se rassemble, devient moins apte aux réactions chimiques, que la vitesse de décomposition reçoit un accroissement considérable, *coïncidant exactement avec un changement dans l'état physique du catalyseur.*

Ce fait rapproché de l'adhérence du précipité aux parois dénotant un accroissement manifeste de ses propriétés adsorbantes, démontre évidemment que la décomposition de l'eau oxygénée est un phénomène physique, sous la dépendance des propriétés adsorbantes du catalyseur.

Rien ne révèle, à aucun moment, la formation d'un peroxyde autre que le bioxyde final; il n'en est pas de même dans le cas du *cuivre.* Lorsqu'on traite par un sel de cuivre, de l'eau oxygénée en milieu alcalin, ou lorsqu'on verse de la soude dans de l'eau oxygénée additionnée d'un sel de cuivre, il se forme un précipité vert jaunâtre qui disparaît au bout d'un temps plus ou moins long,

pendant que l'eau oxygénée se décompose rapidement. Cette coloration vert jaunâtre est à peine sensible lorsqu'on verse l'eau oxygénée dans la solution du sel de cuivre préalablement précipité par une solution de soude.

Les courbes de la figure 2 sont relatives aux quantités suivantes : 3 cc. d'eau oxygénée dont la décomposition produirait dans l'appareil dont le volume a été donné, un accroissement de pression de 9 cm. de mercure; 1 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 1/1000; 3 cc. d'une solution de soude à 30 0/0; un volume d'eau tel que le volume total du liquide doit être de 18 cc. La courbe 1 a été obtenue en versant le sel de cuivre dans l'eau oxygénée alcalinisée; pour II on verse la soude dans le mélange eau oxygénée-sel de cuivre; et pour III, l'eau oxygénée dans le mélange sel de cuivre-alcali.

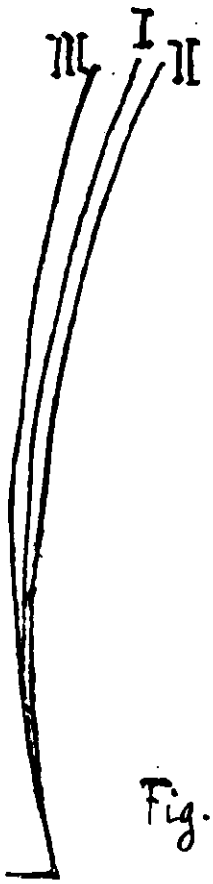


Fig. II

On voit qu'il n'y a pas grande différence entre I et II, et que, nettement, la décomposition correspondant à III se fait avec une vitesse plus grande que dans I et II. Or, III correspond au mélange dans lequel la coloration verte accusant le peroxyde est presque insensible.

En tout cas la présence du peroxyde ne modifie en rien l'allure des courbes et ne peut être par conséquent la raison essentielle des réactions qu'elles expriment.

D'ailleurs, je ne dénie pas toute influence au peroxyde dans la réaction. Mais il agit non pas comme peroxyde, mais simplement comme corps adsorbant au même titre que l'oxyde dont les aptitudes catalytiques semblent n'être pas inférieures aux siennes.

Il se peut même, il est même probable que, simultanément, le mode chimique intervienne et contribue pour une part au phénomène total : le peroxyde est instable, sa production est, d'autre part, possible, quoique en petite quantité par action de H^2O^2 sur l'hydrate d'oxyde. Donc, il se formera et se détruira pendant que s'effectue la catalyse d'ordre physique. Mais on voit que ce ne sera là qu'un phénomène accessoire, puisque le peroxyde de cuivre disparait en cours de réaction et la réaction n'en continue pas moins sans modification appréciable dans l'allure.

La formation évidente d'un peroxyde est un phénomène assez fréquent : parfois la formation est totale; c'est le cas du manganèse déjà vu et aussi du cobalt; parfois partielle, c'est probablement le cas du nickel assez analogue au cuivre sous ce rapport. D'autres fois elle aboutit à la formation d'un sous-oxyde ou du métal : c'est le cas des sels mercuriques, des sels d'argent.

Dans ces derniers cas, le graphique de la réaction signale bien cette particularité, grâce à ce fait que le pouvoir catalytique de l'oxyde est bien plus grand que celui du sous-oxyde, peut-être à cause de la superposition des deux processus physique et chimique. Au début de la courbe se produit une ascension brusque bientôt arrêtée; la courbe s'infléchit et la réaction continue sur un mode évidemment nouveau.

Mais il ne faudrait pas généraliser outre mesure : dans certains cas, les variations d'allure de la courbe peuvent tenir à un changement progressif dans l'état physique du précipité d'hydrate d'oxyde. Ces changements sont évidents dans le cas du bismuth et du fer, par exemple. Dans le cas du bismuth, l'hydrate précipité par un très léger excès d'alcali ne décompose pas immédiatement l'eau oxygénée : mais, en exagérant cet excès, la décomposition se produit en même temps que le précipité devient jaune, puis orangé. Le précipité final semble être un anhydride de l'hydrate primitif. Son pouvoir catalytique est bien supérieur à celui de ce dernier, bien que, je le fais remarquer une fois de plus, la forme récemment précipitée semble devoir être plus apte aux réactions chimiques.

Dans le cas du fer, l'ordre d'activité est renversé : en présence de très peu d'alcali, même en milieu encore nettement acide, l'hydrate ferrique catalyse assez activement la décomposition de l'eau oxygénée, mais en présence d'un excès d'alcali, cette activité s'atténue progressivement et l'oxyde ferrique conservé quelque temps en milieu alcalin, n'a plus qu'une activité minime.

Il résulte de tout ce qui précède que la présence d'une substance solide, ou du moins colloïdale, est une condition indispensable pour qu'il y ait catalyse, — j'entends toujours catalyse immédiate, — puisque essentiellement cette dernière tient à des phénomènes d'adsorption. L'action des oxydes de *plomb* sur l'eau oxygénée va nous en fournir la démonstration. Lorsqu'on traite par les alcalis un sel de plomb, il se produit un précipité soluble dans un excès d'alcali. Cet oxyde, traité avant sa redissolution par l'eau oxygénée, donne du bioxyde de plomb qui catalyse la décomposition de H^2O^2 en excès.

Conduisons l'expérience de la façon suivante : mélangeons dans le flacon un sel de plomb et de l'eau oxygénée. Garnissons la pipette d'une solution de soude, puis versons quelques gouttes de cette solution : il se produit du bioxyde de plomb et le dégagement d'oxygène commence, s'inscrivant en une courbe régulière. Achevons de vider la pipette de soude; le bioxyde de plomb se dissout et le dégagement d'oxygène cesse, la courbe se termine en une ligne horizontale.

L'alumine, l'oxyde de chrome, l'oxyde de zinc, ne donnent pas de décomposition immédiate d'eau oxygénée. Nous avons vu qu'il en est de même de l'oxyde de bismuth précipité en milieu peu alcalin ; il en est encore ainsi de l'oxyde de cuivre, dans les mêmes conditions. Mais nous ne pouvons pas étudier pour les oxydes d'Al, de Cr, de Zn, l'influence sur le pouvoir catalytique d'un excès d'alcali, qui les dissout.

On connaît l'influeuce sur la stabilisation de l'eau oxygénée de l'addition d'acides. Ce qui précède permet de concevoir leur mode d'action : les acides stabiliseront l'eau oxygénée en dissolvant les traces d'oxydes métalliques qu'elle peut renfermer; les alcalis faciliteront sa décomposition en produisant l'effet inverse. Mais il y a des restrictions à faire, par exemple, lorsque l'oxyde catalyseur est un oxyde de plomb; dans ce cas, un excès d'alcali stabilisera au même titre que l'addition d'un acide.

L'observation attentive de certains faits d'expérience courante confirme cette façon de voir : j'ai souvent remarqué qu'un mélange renfermant de l'eau oxygénée et ne dégageant pas d'oxygène dans le flacon de mon appareil, donne lieu à un dégagement abondant quand je le transvase dans un autre récipient probablement insuffisamment lavé : toutes les bulles partent du même point; évidemment, en ce point, le verre a fixé des traces d'un corps solide qui adsorbe l'eau oxygénée, d'où décomposition.

J'ai gardé en expérience pendant plus d'un an un flacon d'eau oxygénée dite pure à 10 vol., dont le titre n'a presque pas varié en ce temps : le même fournisseur m'a livré ensuite un flacon d'une eau oxygénée, dénommée comme la première et dont le titre a varié très rapidement au début; puis la décomposition s'est brusquement arrêtée, sans addition d'aucune sorte. Évidemment, il y avait dans le flacon, quelque part au-dessus du niveau actuel, une région où était fixée sur le verre, par adsorption, une parcelle d'un corps solide catalysant la décomposition de l'eau oxygénée.

Étude quantitative du phénomène.

Est-il possible de trouver la loi qui relie la vitesse de décomposition à la concentration actuelle de l'eau oxygénée?

Je rappelle que si cette vitesse est proportionnelle à la concentration (réaction monomoléculaire), le temps nécessaire pour la décomposition de la moitié de l'eau oxygénée sera indépendant de la concentration initiale. Si, d'une façon générale, la vitesse est proportionnelle à la n^e puissance de la concentration initiale H, ce temps que j'appellerai de demi-décomposition est en raison inverse de H^{n-1}.

Nous évaluerons la concentration par la dénivellation H que déterminerait dans le manomètre à mercure de l'appareil précédemment décrit, la décomposition totale de l'eau oxygénée à la température de l'expérience, en employant toujours le même volume de liquide.

Le dispositif expérimental employé se prête très facilement à la comparaison des durées de demi-réaction avec les concentrations initiales, puisqu'il suffit de mesurer les temps écoulés, la concentration allant de H à $\frac{H}{2}$, puis de $\frac{H}{2}$ à $\frac{H}{4}$, etc... Ces périodes seront égales pour une réaction monomoléculaire, le rapport de deux périodes successives égal à 2 pour une réaction bimoléculaire.....

En aucun cas, aucune de ces relations n'a été vérifiée.

Il est bien évident d'abord que les premières périodes doivent être exclues des déterminations : on a vu, en effet, par l'analyse qualitative du phénomème que souvent, au début de la réaction, se produisent des phénomènes accessoires qui perturbent évidemment la marche de la réaction. Cette réserve faite, on peut ranger les expériences en deux types :

Celles pour lesquelles la durée de demi-décomposition *diminue*; celles pour lesquelles elle *augmente*.

Les premières sont les plus nombreuses : l'allure générale étant la même pour toutes, je n'en retiendrai qu'une, relative aux sels de cuivre, cette préférence étant déterminée par le fait que la période troublée du début est courte et que l'oxyde de cuivre prend assez vite une forme sensiblement constante.

Évidemment, j'ai employé pour les mesures, j'en ai déjà donné les raisons, un manomètre à mercure : il a un inconvénient surtout

sensible pour les grandes vitesses. L'opérateur est en même temps l'appareil enregistreur et il ne peut lire que successivement les indications du manomètre et celles de sa montre.

Dans le flacon : 10 cc. d'eau, 2 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 1/2000 et 3 cc. de soude à 30 0/0.

J'y verse 3 cc. d'eau oxygénée dont la décomposition totale dans le même appareil et dans les mêmes conditions produirait une dénivellation manométrique de 18 cm.

Le manomètre atteint	9,05 cm	au bout de	3,35 m s	
— —	13,06	—	3,35 + 3,15 m s	
— —	15,85	—	3,35 + 3,15 + 2,40 m s	
— —	17,00	—	3,35 + 3,15 + 2,40 + 2,24 m s	

Le rapport des périodes successives est donc :

$$\frac{3^m,35^s}{3^m,15^s} = \frac{215}{195} = 1,1$$

$$\frac{3^m,15^s}{2^m,40^s} = \frac{195}{160} = 1,22$$

$$\frac{2^m,40^s}{2^m,24^s} = \frac{160}{144} = 1,11$$

Une autre détermination avec 11 cc. d'eau et 1 cc. de la même solution de sulfate de cuivre, les autres composants du système restant les mêmes, donne pour la durée des périodes successives :

28 min. ; $20^m,45^s$; $14^m,15^s$; $11^m,30^s$

les rapports de ces périodes deux à deux sont :

1,3 ; 1,45 ; 1,24

Si on met à part la première période, on voit que ces rapports sont voisins de 1 et tendent vers 1 : la réaction tendrait donc à devenir monomoléculaire.

Pourquoi ne l'est-elle pas d'emblée?

Revenons sur ce qui a été établi dans la première partie : Si la décomposition de l'eau oxygénée est le résultat de son adsorption par le catalyseur, seule la partie adsorbée est décomposée : dans l'expression de la vitesse de décomposition, ce n'est pas à chaque instant la quantité d'eau oxygénée non décomposée qui doit intervenir, mais bien seulement l'eau oxygénée adsorbée à ce moment. Or la quantité adsorbée est relativement d'autant plus grande que la concentration de la substance à adsorber est plus

petite. A la limite, on peut considérer que toute la substance est adsorbée. Nous nous rapprochons de cette limite à mesure que la décomposition de l'eau oxygénée est plus avancée, et le fait que le rapport des périodes tend vers 1, montre que la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est proportionnelle à la *quantité adsorbée.*

Parler de réaction monomoléculaire, sans préciser qu'il s'agit seulement de H^2O^2 adsorbée, n'a donc aucune signification, la quantité restante étant formée de la quantité non adsorbée qui ne participe pas à la décomposition et de la quantité adsorbée qui seule intervient.

La comparaison des résultats obtenus dans les deux expériences ci-dessus correspondant respectivement à des quantités de catalyseur qui sont dans le rapport de 2 à 1, confirme cette façon de voir : dans la deuxième expérience, la concentration du catalyseur étant moindre, la concentration de l'eau oxygénée est relativement plus forte; pour la même concentration absolue en eau oxygénée, la fraction adsorbée est moindre dans cette deuxième expérience et nous devons nous écarter plus du type monomoléculaire que dans l'autre expérience. Effectivement, le rapport des deux dernières périodes est de 1,1 lorsque la concentration du catalyseur est 2 et 1,24 lorsque elle n'est que 1.

Ces phénomènes se reproduisent avec cette allure dans le cas du bismuth, du nickel, du cobalt, du manganèse (1). Il y a généralement un maximum net pour la durée de la deuxième période du $\frac{H}{2}$ à $\frac{H}{4}$, de telle sorte que le rapport de la première période (concentration initiale H) à la deuxième période $\left(\frac{H}{2}\right)$ est plus petit que 1. Ceci tient évidemment aux perturbations du début de la réaction. Lorsque le peroxyde produit ou la première étape de l'hydrate d'oxyde constituent un catalyseur plus actif que la forme définitive, il en résulte évidemment une diminution de la durée de la première période. Exemple : Dans le flacon : 14 cc. d'eau; 10 gouttes de la solution de soude à 30 0/0; 1 cc. d'une solution de sulfate de cobalt à 1/400; j'y verse une pipette d'eau oxygénée (H = 18,1). Les périodes successives sont :

$$6^m,55^s; \quad 9^m,15^s; \quad 8^m,30^s; \quad 5^m,30^s$$

cette expérience a été faite avec *une vitesse d'agitation très*

(1) En utilisant du bioxyde de manganèse précipité à l'avance.

modérée. La même expérience répétée avec une vitesse d'agitation bien plus grande, a donné :

$6^m,30^s$; $8^m,55^s$; 7 min. ; 5 min.

Je donne ces deux déterminations pour montrer que, à partir d'une certaine limite, la vitesse d'agitation n'a qu'une influence minime. Cette remarque n'est pas sans importance : pour que les mesures correspondent effectivement à la quantité de H^2O^2 décomposée, il faut que la vitesse d'adsorption soit très grande, par rapport à la vitesse de décomposition, sans quoi elle interviendrait dans les mesures. Il est évident qu'elle doit dépendre de la perfection du contact des particules solides avec la substance à adsorber, par suite de la vitesse d'agitation. Le fait, qu'à partir d'une certaine limite cette dernière n'apporte plus de modification à la durée des périodes, indique que celles-ci ne dépendent plus que de la vitesse de décomposition, puisqu'il a été établi déjà que le dégagement de l'oxygène produit pouvait être considéré comme instantané.

L'existence de ce maximum fait que le rapport de la durée des deux premières périodes est plus petit que 1, alors que si on pouvait supprimer l'évolution du catalyseur, on arriverait à trouver un nombre supérieur à 1 et aussi au rapport des périodes finales correspondant à une concentration moindre en H^2O^2.

On voit que, pour le cuivre, ce rapport est supérieur à 1, mais inférieur cependant au rapport correspondant aux dernières périodes, ce qui indique que, pour le cuivre, la perturbation initiale a une importance moindre que pour le cobalt ou le manganèse.

Un deuxième type, représenté nettement par le fer, donne une allure toute autre : la durée des périodes successives de demi-décomposition s'accroît constamment et cela d'autant plus que le milieu est plus alcalin.

Exemple : Dans le flacon : 9 cc. d'eau; 3 cc. H^2O^2 (H = 18,9); 3 cc. d'une solution de chlorure ferrique (fer par litre = 12 gr.).

Dans une première expérience, je verse 3 cc. d'une solution de soude à 20 0/0. J'obtiens pour les périodes successives de demi-décomposition :

$3^m,20^s$; $6^m,10^s$; 15 min.

Dans une deuxième expérience; dans les mêmes conditions, mais la solution de soude est à 10 0/0, j'obtiens :

30 sec. ; 50 sec. : $1^m,10^s$

Comme on peut vérifier que l'oxyde ferrique précipité depuis quelque temps par un excès de soude n'a plus qu'un pouvoir catalytique très minime, il est de toute évidence que la soude atténue les propriétés catalytiques de l'oxyde ferrique. Tandis que ce dernier, récemment précipité, catalyse énergiquement la décomposition de l'eau oxygénée, même en milieu encore acide, un excès d'alcali diminue progressivement son activité et c'est la raison de l'accroissement des périodes de demi-décomposition.

Donc, dans des conditions où son évolution est suffisamment retardée, l'hydrate ferrique devra se comporter comme l'hydrate cuivrique, par exemple. Effectivement, certaines expériences faites en présence de très peu de soude ont la même allure que celles de la première catégorie.

Exemple d'une semblable expérience:

Dans le flacon : 12 cc. d'eau; *une goutte* de la solution de soude à 30 0/0; 3 cc. d'eau oxygénée.

Dans ce mélange, je verse 3 cc. d'une solution de chlorure ferrique. La durée des périodes successives est de : 8',55", 10',35"; 13',35"; 12'.

Entre les deux catégories il n'y a pas de différence essentielle. L'allure particulière au deuxième groupe est déterminée par le fait que l'activité du catalyseur diminue rapidement d'une période à l'autre.

On voit de plus qu'on ne peut établir de relation générale entre l'activité catalytique et l'état colloïdal; en effet, ce dernier, plus actif dans le cas du fer, l'est moins, comme nous l'avons vu, dans le cas du manganèse, par exemple.

Influence de la masse du catalyseur.

Peut-on maintenant établir une relation entre l'activité d'un catalyseur et la masse en expérience de ce catalyseur pris dans un état déterminé?

Comparons les deux expériences dont les résultats ont été cités plus haut, effectuées l'une avec 2 cc. d'une certaine solution d'un sel de cuivre, l'autre avec 1 cc. de la même solution, toutes les autres conditions restant les mêmes. Je mets en regard les durées des périodes correspondant à la même concentration initiale en

H^2O^2, et dans une 3e colonne les rapports des durées des deux périodes en regard :

Expérience avec 2 cc de la sol. de $CuSO^4$.	Expérience avec *un* cc. de la sol. de $CuSO^4$	Rapports des durées des 2 périodes correspondantes.
$3^m,55^s$	$28^m,00^s$	$\frac{28^m}{3^m,55^s} = 7,15$
3,15	20,45	$\frac{20^m,45^s}{3^m,15^s} = 6.3$
2,40	14,15	$\frac{14^m,15^s}{2^m,40^s} = 5,3$
2,24	11,30	$\frac{11^m,30^s}{2^m,24^s} = 4,7$

On voit que ces rapports décroissent avec la concentration initiale, ce qui confirme tout ce qui a été dit précédemment : imaginons une concentration très grande de H^2O^2; une très minime partie sera adsorbée par le catalyseur; si on vient à augmenter la masse de celui-ci, l'effet de la partie ajoutée renforcera l'action du catalyseur déjà en service; en tout cas, l'eau oxygénée qu'elle adsorbera et qui sera ensuite décomposée ne diminuera pas sensiblement la quantité adsorbée par la première portion du catalyseur.

Mais il n'en sera pas de même dans le cas contraire, c'est-à-dire si la presque totalité de H^2O^2 est déjà adsorbée. La partie ajoutée ne pourra fonctionner qu'aux dépens de H^2O^2 déjà adsorbée par la première portion du catalyseur; il n'y aura pas addition des effets comme dans le premier cas; en tout cas la nouvelle addition sera moins sensible que dans le premier cas. L'augmentation de la masse du catalyseur aura une action d'autant plus faible que la concentration en eau oxygénée sera plus faible ou à concentration égale que la masse du catalyseur sera plus grande.

En résumé :

Dans les conditions dans lesquelles je me suis placé, la décomposition de l'eau oxygénée est essentiellement un phénomène d'ordre physique dépendant surtout de l'état physique du catalyseur, l'état colloïdal ne correspondant pas forcément à un accroissement d'activité.

On ne peut parler d'ordre de réaction que si l'on précise qu'il ne s'agit que de la décomposition de la partie adsorbée qui est une fraction variable de la quantité totale en expérience.

L'activité du catalyseur ne dépend pas que de sa masse et de son état physique; elle dépend encore de la concentration de l'eau oxygénée sur laquelle il agit.

Ces résultats pourront sembler être en contradiction avec les conclusions d'autres travaux sur le même sujet.

J'ai suffisamment précisé les conditions de chaque expérience pour éviter les généralisations hâtives.

Je rappelle, en particulier, qu'il s'agit toujours de catalyse immédiatement déclanchée et que je n'ai jamais nié l'existence des catalyses d'ordre chimique. Par suite, on peut très bien imaginer et réaliser des conditions différentes de celles que j'ai réalisées moi-même et pour lesquelles les actions catalytiques d'ordre chimique deviendraient prépondérantes.

N° 25. — Sur la réfraction atomique du mercure, par MM. M. TIFFENEAU et Ch. SOMMAIRE.

(26.1.1923.)

L'étude des réfractions atomiques des métaux présente un très grand intérêt parce qu'elle permet de fixer l'influence réciproque que peuvent exercer dans les diverses combinaisons, d'une part, le métal, et, d'autre part, les éléments ou les radicaux fixés à ce métal. Les composés organométalliques, susceptibles d'être isolés à l'état liquide et purifiables par distillation fractionnée se prêtent tout particulièrement à des recherches de cette nature.

Bien qu'on connaisse de nombreux composés organométalliques répondant à ces conditions, une telle étude n'a été, jusqu'à présent, entreprise d'une façon systématique que pour un seul métal, le plomb, dont Grüttner et Krause ont examiné, récemment, un très grand nombre de dérivés (1). Ghira (2), cependant, avait, dès 1894, déterminé les réfractions de quelques composés métalliques mais ses recherches qui ne visaient aucun problème théorique ont été limitées à deux composés organiques du mercure, à deux de l'étain et à un du plomb (3).

Nous avons pensé pouvoir apporter quelque contribution à l'étude des relations entre la réfraction atomique des métaux et la nature de leurs substitutions carbonées, en déterminant les réfractions de divers composés organiques du mercure préparés depuis quelques années dans notre laboratoire (4). Ces dérivés, au

(1) Gruttner et Krause. *Lieb. Ann.*, 1918, t. **415**, p. 338.

(2) Ghira, *Rend. Lincei* (5), 1894, t. **3**, I. 332.

(3) Deux autres métaux, le fer et le nickel, ont été examinés au point de vue de leur réfraction atomique mais dans une combinaison unique appartenant, d'ailleurs, à un type particulier : le nickel carbonyle et le fer carbonyle.

(4) Jules Tiffeneau, *Bull. Sc. Pharm.*, t. **28**, p. 65. — M. Goret, *Bull. Sc. Pharm.*, t. **29**, p. 297.

nombre de quatre, présentent l'avantage de constituer des isomères ou des homologues voisins, de sorte qu'ils nous permettent d'étudier, d'une part, l'influence du nombre des atomes de carbone en série linéaire, et, d'autre part, l'influence de la nature primaire ou secondaire des radicaux alcoylés fixés au métal. Nous poursuivons cette étude, mais nous croyons devoir publier, dès maintenant, les résultats déjà acquis.

Influence exercée par le nombre des atomes de carbone. — Grüttner et Krause ont montré que, pour le plomb, la réfraction atomique croît régulièrement avec le nombre des atomes de carbone des radicaux fixés sur le métal (1). Sauf quelques rares exceptions, cet accroissement de la réfraction atomique est régulier mais non point constant. L'écart parait diminuer à mesure que s'allongent les chaînes carbonées; il est, en moyenne, d'environ 0,20 pour le remplacement d'un méthyle par un éthyle, et d'environ 0,15 pour le remplacement d'un éthyle par un *n*-propyle; quand ce remplacement a lieu deux ou quatre fois, l'écart moyen est sensiblement multiplié par deux ou par quatre.

Dans la série des dérivés organométalliques de l'étain, Ghira, qui n'a étudié que les deux premiers termes, a fait des constatations inverses; la réfraction atomique du métal décroit très notablement avec le nombre d'atomes de carbone; elle passe, en effet, de 19,32 pour l'étain tétraméthyle à 14,12 pour l'étain tétréthyle, ce qui correspond à une diminution de 1,20 pour le remplacement d'un méthyle par un éthyle. Il semble que ce soit là une anomalie tout à fait exceptionnelle; on sait, en effet, que pour divers autres dérivés organométalliques, la réfraction atomique croit avec le nombre des atomes de carbone.

Les dérivés organiques du mercure que nous avons étudiés se comportent, en effet, suivant la loi générale. Déjà Ghira avait examiné à ce point de vue le diméthyl- et le diéthylmercure et il avait trouvé respectivement les réfractions atomiques 12,76 et 12,81, soit un accroissement très léger.

Nos déterminations nous ont conduit à des chiffres très voisins puisque la moyenne des réfractions atomiques du mercure dans les trois homologues diéthyl-, dipropyl- et dibutylmercure est de 12,848.

(1) Pour les dérivés organoplombiques isomères, c'est-à-dire possédant un même nombre d'atomes de carbone répartis en des chaînes égales ou différentes, la réfraction atomique est maximum lorsque les quatre chaînes sont identiques et elle décroît avec le degré de dissymétrie de la molécule.

Voici les chiffres trouvés pour chacun de ces composés :

	Réfraction atomique du mercure.	Ecarts.
Diéthylmercure	12,718	
Di-*n*-propylmercure.....	12,882	0,164
Di-*n*-butylmercure.....	12,946	0,064

On voit que les réfractions atomiques du mercure croissent régulièrement; l'écart qui est de 0,16 (soit 0,08 pour un seul radical) pour le remplacement des deux éthyles par deux propyles, n'est que de 0,06 pour le remplacement homologue; cet écart est plus faible que celui observé dans les composés organiques du plomb puisque, comme nous l'avons vu plus haut, cet écart est d'environ 0,15 pour le remplacement d'un sel éthyle par un propyle, mais il est néanmoins sensiblement du même ordre de grandeur.

Nous ferons remarquer, enfin, que les accroissements réguliers des réfractions atomiques nous montrent que les capacités affinitaires des radicaux considérés n'interviennent pas d'une manière directe dans ces phénomènes, sinon on devrait observer des oscillations périodiques dans les nombres qui représentent les réfractions moléculaires des homologues successifs.

Influence exercée par la nature primaire ou secondaire des radicaux fixés au métal. — Grüttner et Krause, dans leur étude sur les composés organiques du plomb, ont montré en outre que lorsqu'on remplace un radical primaire par un radical secondaire, la réfraction atomique se trouve exaltée. Pour un groupe isopropyle mis à la place d'un groupe propyle, les réfractions atomiques (raie D) et les exaltations sont les suivantes :

	n C^3H^7	*i*. C^3H^7	Exaltation.
$(CH^3)^3Pb$-R	17,84	18,59	0,75
$(C^2H^5)^3Pb$-R.....	18,23	18,69	0,46
$C^2H^5(CH^3)^2Pb$-R.....	17,93	18,07	0,14
Moyennes.....	18,00	18,45	0,45

Pour le remplacement de deux groupes propyles (R) par deux groupes isopropyles dans les composés $(C^2H^5)^2Pb$-R^2 l'exaltation est de 0,36, soit seulement 0,18 pour chaque remplacement; enfin, l'exaltation de la réfraction atomique du plomb, en passant du

plomb tétrapropyle au plomb tétraisopropyle, est 1,27, soit environ 0,32 pour l'exaltation apportée par chaque groupe isopropyle.

En comparant les réfractions atomiques du mercure dans le mercure propyle et le mercure isopropyle, nous avons trouvé une exaltation de 1,028, ce qui fait, pour chaque substitution d'un isopropyle à un propyle, une exaltation de 0,514.

Ce chiffre est relativement assez rapproché de la moyenne 0,45 des chiffres donnés par Grüttner et Krause, si bien qu'on peut se demander si, dans ces variations de la réfraction moléculaire, les nombres qui mesurent les exaltations doivent être rapportés, en totalité, à la réfraction atomique du mercure ou s'il ne conviendrait pas de les rapporter à la réfraction atomique du carbone secondaire ou mieux à la fois aux réfractions des deux atomes ainsi combinés, carbone et mercure.

Résultats expérimentaux. — Les indices de réfractions ont été déterminés avec le réfractomètre de Féry grand modèle (1) en lumière de Na; les densités ont été obtenues en employant un même picnomètre de moyenne capacité (2 cc.). Les réfractions moléculaires ont été calculées d'après la formule de Lentz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{D}$.

Pour obtenir les réfractions atomiques du mercure, on a retranché les réfractions des atomes de carbone et d'hydrogène calculées d'après les chiffres rapportés par Eisenlohr (2).

Diéthylmercure. Indice de réfraction à 20° = 1,504, densité à 20° = 2,4268, d'où la réfraction moléculaire 33,39.

En déduisant les réfractions calculées de 4 C et de 10 H, soit 9,672 + 11 soit 20,672, on obtient : réfraction atomique Hg = 12,718.

Di-n-propylmercure. Indice de réfraction à 22° = 1,5138, densité à 22° = 2,0111 d'où la réfraction moléculaire = 42,79 et la réfraction atomique du mercure = 12,882.

Diisopropylmercure. Indice de réfraction à 23°,5 = 1,52825, densité à 23°,5 = 2,0103 d'où la réfraction moléculaire = 43,82 et la réfraction atomique du mercure = 13,91.

Di-n-butylmercure. Indice de réfraction à 21° = 1,5059, densité à 21° = 1,790 d'où la réfraction moléculaire = 52,09 et la réfraction atomique du mercure = 12,946.

Hôpital Boucicaut.

(1) Ces déterminations ont été faites dans le laboratoire de M. Moureu, au Collège de France, avec l'aide très obligeante de M. Mignonnac, à qui nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici nos remerciements.

(2) Eisenlohr, *Spektrochemie Organoverbindungen F. Enke*, p. 48, Stuttgart, 1912.

N° 26. — Fluophosphate de Na, fluovanadate de Na. extraits de la Bauxite ; par M. TRAVERS.

(3.2.1923.)

J'ai été amené à étudier, il y a un an, un résidu de la fabrication de l'alumine pure par le procédé Bayer; ce sous-produit présente un intérêt particulier en raison de sa teneur en vanadium; une analyse qualitative rapide décèle, en dehors de la présence d'un silicoaluminate artificiel de soude, insoluble, souillé d'impuretés provenant des chaudières, une partie soluble où on reconnaît les trois éléments suivants : phosphore, vanadium, fluor. Cette association s'explique, nous le verrons, par la grande tendance des phosphates et des vanadates, à donner des combinaisons doubles avec les chlorures ou les fluorures.

Il ne nous parait pas inutile de rappeler, à ce propos, quelques faits de géologie générale relatifs à ces éléments.

Le phosphore est un élément très répandu dans la nature (1 1/000 dans l'écorce terrestre, d'après Clarke). On le trouve dans les roches éruptives sous forme d'inclusions d'apatite cristallisée $CaF^2.3(PO^4)^2Ca^3$; dans les roches sédimentaires; soit sous forme de phosphate recristallisé en apatite, soit sous forme de rognons, nodules à forme irrégulière, en général concrétionnés, noyés dans du calcaire.

Le vanadium est aussi très répandu dans la nature, mais à l'état de traces. Sa proportion, par rapport au phosphore, peut être comparée à celle du phosphore par rapport au fer dans les minerais de Lorraine. Sa facilité d'oxydation, à l'état de V^2O^5 soluble à $0^{gr},5$ environ par litre, a entraîné son déplacement par les eaux, et sa combinaison avec les alcalis des roches encaissantes. Transporté ainsi par les eaux, il s'est précipité avec les oxydes de Fe, Al, de Ti, dans les terrains sédimentaires. C'est ainsi qu'on le retrouve dans les bauxites, où Sainte-Claire Deville l'a reconnu, dès 1859, dans diverses argiles et dans un grand nombre de minerais de fer; nous rappellerons que pendant longtemps, jusqu'en 1885, le vanadium extrait des minerais de fer de Mazenay (Saône-et-Loire), qui en renfermaient quelques dix-millièmes seulement, a été l'unique source industrielle de ce métal; Osmond, alors directeur des Laboratoires du Creusot, l'extrayait des scories d'aciéries, par attaque à l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on traite à l'autoclave le minerai brut, la bauxite, par

une lessive concentrée de soude, la majeure partie de l'alumine (1), ainsi que le phosphore, le vanadium et le fluor du minerai, passent en solution; quand on précipite l'alumine de cette solution, les impuretés P. F. V. restent, — en plus grande partie du moins, — dans l'alcali; la lessive, ainsi régénérée redissoudra de nouvelles quantités d'impuretés solubles qui iront se concentrant.

Tant que ces eaux-mères restent à température élevée, on ne voit se déposer aucun cristal; nous verrons, en effet, qu'à cette température le phosphate et le vanadium sont, à l'état d'orthophosphate et orthovanadate trisodiques, très solubles, et le fluor à l'état de NaF.

Au contraire, si on abandonne ces lessives au refroidissement, les parois de chaudières se tapissent de cristaux, parfois assez gros et dans lesquels on reconnaît à l'œil de beaux octaèdres, sans action sur la lumière polarisée. Ce sont ces cristaux que j'ai étudiés avec mon élève, M. Benner ; nous avons pu en déterminer la composition et les reproduire synthétiquement avec la plus grande facilité.

J'ai pu retrouver d'ailleurs, — postérieurement à cette étude, — que Briegleb (2) d'abord, Thorpe (3) et Baker (4) ensuite avaient préparé les mêmes sels.

La première idée qui vient à l'esprit est d'isoler ces cristaux, de les faire recristalliser et d'en déterminer la composition.

Il pourrait paraître naturel de choisir l'eau comme solvant; en fait, nous verrons qu'elle décompose partiellement la combinaison. Si on répète, plusieurs fois, le même traitement sur les octaèdres qu'on vient d'isoler, la proportion de sel recueilli diminue très rapidement, jusqu'à devenir nulle. On est, évidemment, en présence d'un phénomène de décomposition progressive par l'eau.

Il n'en est pas de même, au contraire, de la cristallisation en milieu sodique. Nous avons fait dans ce sens les traitements suivants : épuisement de la masse brute par des lessives de soude bouillantes, de concentrations variées, filtration à chaud, refroidissement à l'air simplement dans le bécher recueillant le filtrat.

On isole ainsi de très beaux octaèdres, *isotropes*, peu solubles dans l'eau froide à laquelle ils communiquent la réaction alcaline en raison de leur décomposition partielle. Si on examine ces cris-

(1) On sait qu'une partie est perdue sous forme de silicoaluminate de soude insoluble, en même temps que l'alcali entrant dans la composition de ce sel.

(2) *Ann. Lieb.*, 1896, t. **95**.

(3) *Chem. Soc.*, 1872, t. **10**, p. 660.

(4) *Chem. Soc.*, 1885, t. **47**, p. 353.

taux au microscope polarisant, on remarque quelques petits prismes isolés, biréfringents, *très clairsemés* dans les cristaux provenant des eaux-mères faiblement alcalines, un peu plus nombreux dans le cas de la cristallisation en milieu fortement sodique. Nous verrons que ces prismes représentent du carbonate de soude, $CO^3Na^2.10H^2O$, amené par la soude.

Détermination de la composition des octaèdres obtenus.

Les cristaux les plus purs que nous avons obtenus l'ont été par traitement avec une lessive de soude caustique décarbonatée, de concentration 2,5 0/0. L'examen au microscope ne décèle que de très rares petits prismes biréfringents de carbonate de soude; l'analyse de CO^2 conduit à une proportion de $CO^3Na^2.10H^2O$ de 1,5 0/0 (1). Les cristaux sont donc à 98,5 0/0 de pureté. Il nous a été impossible d'obtenir mieux; la soude décarbonatée se recarbonate à l'air pendant le traitement, qu'il est assez difficile d'effectuer *entièrement* à l'abri de l'air.

Ces octaèdres sont stables à l'air, à la température ordinaire ils *s'effleurissent* par chauffage et par *traitement à l'alcool*, ce qui élimine la possibilité d'éliminer l'alcali libre qui les baigne par ce solvant; nous les avons desséchés simplement sur plaque poreuse.

L'analyse complète de ces cristaux a été la partie la plus délicate de ce travail, la présence simultanée du fluor, du phosphore, du vanadium et du sodium entraîne un certain nombre de difficultés. Aussi, nous décrirons d'abord avec soin la méthode suivie dans le dosage de ces divers éléments, et donnerons seulement les résultats à la suite.

I. *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Ce dosage n'offre aucune difficulté. Signalons seulement que toute l'eau ne s'en va pas à 100°, et qu'il faut chauffer entre 200-300° pour l'éliminer complètement.

II. *Dosage du fluor.* — Le fluor est dosé à l'état de SiF^6K^2 par la méthode qui a été décrite aux *C. R.*, 7 nov. 1921.

La prise d'essai, 2 gr., est additionnée de 2 fois environ la quantité théorique de silice correspondant à la transformation en SiF^6K^2, puis de 5 gr. à 7 gr. de CO^3K^2. Après fusion et reprise

(1) Cette proportion conduit à un excédent de Na^2O de 0,32 0/0. Baker (*loc. cit.*), dans ses analyses d'ortophosphate et orthovanadates trisodiques préparées aussi en milieu alcalin, indique un excès de 1,22 Na^2O.

par l'eau, on neutralise presque exactement, en maintenant une faible acidité de 1 à 2 cc. d'acide HCl $n/5$.

Il est impossible, dans le cas présent, de se servir d'hélianthine pour contrôler la neutralité, car cet indicateur est immédiatement oxydé par V^2O^5 ; l'apparition de la coloration jaune *intense* des vanadates, en milieu très faiblement acide, permet d'obtenir très exactement l'acidité voulue.

On ajoute du chlorure de K de façon a avoir une concentration de 15 0/0 de KCl dans la liqueur et on filtre sur filtre *dur*. Le fluosilicato est lavé avec une solution alcoolique de chlorure de potassium, jusqu'à élimination de la faible acidité, puis dosé à l'ébullition par une liqueur titrée de potasse décarbonatée (indicateur phtaléine); on vérifie que l'addition d'une goutte ou deux de potasse $n/5$ fait persister la coloration rose de la phtaléine (1). La valeur absolue du fluor trouvé peut être affirmée certainement à 1 milligr. près.

La précision relative atteinte sur une prise de 2 gr. est de l'ordre de 2 C/0 seulement, en raison de la faible teneur en fluor, inférieure à 3 0/0.

Dosage de P. — Le dosage du P est rendu particulièrement délicat par la présence simultanée du fluor et du vanadium. Rappelons que la précipitation au nitromolybdate n'est pas complète en présence du fluor, et qu'elle n'est correcte en présence de V que si cet élément existe sous forme d'oxyde V^2O^4.

J'élimine le fluor à l'état de BF^3 (méthode de Jannasch), en fondant la prise de sel déshydraté avec 2 à 3 décigrammes de B^2O^3. La masse fondue est reprise par l'eau chlorhydrique ; la liqueur obtenue réduite par SO^2 ; SO^2 chassé à l'ébullition par CO^2; à la liqueur bouillante (50 cc. environ) retirée du feu, on ajoute du réactif molybdique froid et ou agite quelques secondes.

Le phosphore (et l'arsenic) précipitent instantanément. Le précipité de phosphomolybdate est dissous dans l'ammoniaque étendue et chaude ; on reprécipite par la mixture magnésienne et on dose acidimétriquement PO^4MgNH^4 formé.

Dosage de V. — Ce dosage est conduit au début exactement comme celui du phosphore. Après fusion avec B^2O^3 on reprend

(1) Il est impossible dans le cas actuel, en raison de la teneur en vanadium du filtrat, de rechercher les traces de F qui ont passé, traces provenant de la très faible solubilité de SiF^6K^2; mais l'erreur est inférieur à quelques dixièmes de milligr. de F si on opère dans les conditions précisées, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par des essais comparatifs avec KF.HF pur.

(V. *B. S. C.*, avril, 1922, p. 293.)

par SO^4H^2 dilué, on réduit par SO^2, on chasse SO^2 par CO^2 à l'ébullition, et on titre la liqueur *chaude* (60-70°) au MnO^4K. Le virage est très net.

Dosage de Na. — Nous avons utilisé, pour ce dosage assez délicat, 2 procédés :

1° Après élimination du fluor, à l'état de BF^3 comme précédemment, on reprend par NO^3H; on sépare le fer et le vanadium par entraînement avec $Fe(OH)^3$; le filtrat renfermant le sodium est évaporé à sec, pour détruire les sels ammoniacaux; le résidu sec qui renferme, en outre, l'excès de B^2O^3 employé à l'élimination du fluor, est évaporé plusieurs fois avec l'alcool méthylique saturé de HCl.

On reprend par très peu d'eau quelques gouttes de SO^4H^2, et on pèse à l'état de SO^4Na^2.

Remarquons que l'entraînement de P et de V par $Fe(OH)^3$ nécessite l'élimination du fluor, car il précipiterait un fluoferrite FeF^6Na^3 renfermant du Na.

2° On peut, plus simplement, précipiter les acides phosphorique et vanadique par NO^3Ag, qui ne précipite pas le fluorure, éliminer l'excès de NO^3Ag par NH^4Cl, concentrer le filtrat, chasser les sels ammoniacaux, puis évaporer, à sec, en présence de quelques gouttes de SO^4H^2 qui déplace HF, et enfin peser SO^4Na^2.

Dosage de CO^2. — Ce dosage s'effectue à la façon habituelle sur prise de 2 à 5 gr. suivant la teneur.

Calcul de la composition. — A partir du chiffre du fluor, on calcule NaF; le reste du sodium correspond au phosphate, au vanadate, au carbonate (le cas échéant à l'arséniate); la réaction alcaline du sel indique que le phosphate et le vanadate sont à l'état de sels tertiaires; à partir de la valeur des acides phosphorique, vanadique et carbonique, on calcule Na correspondant; le chiffre du sodium ainsi obtenu, ajouté à celui du sodium du fluorure, doit représenter la valeur trouvée expérimentalement.

L'eau calculée d'après la composition des fluovanadates, fluophosphates, indiquée par Baker (*loc. cit.*) :

$$2PO^4Na^3.NaF.19H^2O$$

$$2VO^4Na^3.NaF.19H^2O$$

et d'après la teneur en carbonate de soude, doit représenter la perte en eau déterminée par l'expérience.

Enfin, la détermination acidimétrique de la soude provenant de l'hydrolyse fournit une équation de contrôle :

$$2PO^4Na^3 + 2H^2O \rightleftarrows 2PO^4Na^2H + 2NaOH$$

$$2VO^4Na^3 + 2H^2O \rightleftarrows 2VO^4Na^2H + 2NaOH$$

$$CO^3Na^2 + H^2O \rightleftarrows CO^3NaH + NaOH$$

Résultats. — 1° Octaèdres obtenus par cristallisation dans une lessive de NaOH caustique à 2,5 0/0 :

α) H^2O	Perte de poids 0 0 à 300°...	47.3	47.4
β) CO^2	Prise 3 gr.	CO^2	6mgr,8
CO^3Na^2 0/0.....	0.55	$CO^3Na^2.10H^2O$ 0/0 .	1.5
Na^2O 0/0.....	0.32		
γ) V^2O^5.....	5.35 0 0		
	5,30		
δ) P^2O^5.....	15.2		
	15.25		
ε) F : prise 2 gr.....	2.6 } moyenne 0/0.....		2.65
	2.7 }		
NaF correspondant 0/0	5.85		
ζ) Na : prise 0gr,5		SO^4Na^2.....	0gr,343
Na 0/0	22.2		
Prise 0gr,350		SO^4Na^2.....	0gr,242
Na 0/0	22.4		

D'où la composition :

$2PO^4Na^3.NaF.19H^2O$.....	76.0
$2VO^4Na^3.NaF.19H^2O$	22.2
$CO^3Na^2.10H^2O$.....	1.5
	99.7

1° *Contrôle :*

H^2O correspondant au fluophosphate	36.4
— fluovanadate	10.0
— carbonate	0.9
	47.3

Trouvé expérimentalement..... 47.35

2° *Hydrolyse :*

Prise 1 gr. HCl $n/5$..... 13cc,6

gr		mgr
0,760	de fluophosphate corrospondent.....	76,0 HCl
0,222	de fluovanadate correspondent.....	21,0
0,015	de carbonate correspondent	1,2
		98,2

Soit : 13cc,45 Trouvé : 13cc,6

Remarque. — Un dosage de As dans les octaèdres, sur très forte prise de 30 gr., a donné moins de 0,1 0/0. Il est certain que As s'y trouve aussi sous forme de fluoarséniate :

$$2AsO^4Na^3.NaE.19H^2O$$

isomorphe des précédents.

2° Influence de l'accroissement de la concentration de la lessive de soude.

L'expérience montre que, si on élève la concentration de la lessive de soude, *la proportion de fluovanadate croît*; nous verrons qu'inversement les octaèdres obtenus par extraction à l'eau bouillante sont, au contraire, moins riches en vanadium, et qu'en répétant quelques cristallisations dans l'eau on obtient des sels de moins en moins riches en vanadium.

Par exemple, les octaèdres obtenus par cristallisation dans une lessive de soude à 20 0/0, renfermaient 4,5 0/0 $CO^3Na^2.10H^2O$ et 24,5 0/0 de fluovanadate, qui, ramenés au même pourcentage de carbonate que dans l'expérience ci-dessus, donnent 25,2 au lieu de 22,2 de fluovanadate.

Au contraire, les octaèdres obtenus par une *seule* cristallisation dans l'eau renfermaient 10,7 0/0 de fluovanadate; au bout de deux cristallisations. 6 0/0 seulement.

Ces expériences démontrent que l'orthovanadate trisodique est encore plus hydrolysé que le phosphate correspondant; une plus forte concentration en alcali accroît sa stabilité.

Nature de la combinaison obtenue. — La combinaison obtenue représente un mélange *isomorphe* de fluophosphate et de fluovanadate de soude. Il est très facile de reproduire chacun de ces sels, par une fusion alcaline de NaF mélangé à P^2O^5 ou V^2O^5; en reprenant par l'eau et faisant cristalliser, on obtient dans les deux cas des octaèdres de même forme; il en est de même si on mélange P^2O^5 et V^2O^5, en proportions *quelconques*; on se trouve

donc bien en présence de l'isomorphine vrai, les deux sortes de sels ayant des propriétés chimiques identiques.

Quelle est maintenant la nature de chacun de ces sels? Il ne paraît pas douteux qu'on a affaire à des combinaisons *doubles* de :

$$PO^4Na^3 \quad \text{et} \quad NaF$$

et non à une combinaison complexe.

Les réactifs de l'ion phosphorique (nitrate d'argent) et de l'ion fluor (fluosilicate à froid) fournissent les réactions habituelles. (Remarquons, d'ailleurs, que dans le dosage du Na, nous avons séparé l'acide phosphorique et l'acide vanadique par NO^3Ag). Même si la cristallisation s'effectue à basse température (80°), on ne trouve aucun ion dissimulé.

La seule question qui se pose est la suivante : la combinaison double existe-t-elle en solution, ou est-elle entièrement dissociée en les deux sels constituants?

On sait que beaucoup de combinaisons doubles n'existent qu'à l'état cristallin : par exemple, la carnallite et la plupart des sels doubles de la mine de Stassfurt; d'autres, au contraire, comme les sels acides, PO^4NaH^2 par exemple, qu'on peut considérer comme le sel double $PO^4Na^2H.PO^4H^3$, existent en solution, non dissociés.

Les travaux de MM. Urbain et Cornec (1) ont fourni un moyen intéressant de révéler l'existence des sels doubles en solution ou leur dissociation plus ou moins accentuée. La méthode n'est malheureusement pas applicable dans le cas actuel, en raison de la réaction secondaire de l'eau, c'est-à-dire de l'hydrolyse du sel. On ne peut pas d'autre part, remplacer l'eau par des solvants organiques, où le sel ne se dissout pas, et où, d'ailleurs, il se déshydrate partiellement.

Mais s'il nous est impossible d'affirmer si le sel double existe en solution, à froid, nous pouvons montrer, au contraire qu'à chaud, au voisinage de 100°, il y a dissociation nette.

On fait une solution aussi concentrée que possible, et aux environs de 100°, de fluophosphate, ou fluovanadate synthétique dans une lessive de soude étendue (5 0/0 p. ex.) destinée simplement à empêcher la formation de PO^4Na^2H.

On amorce la cristallisation avec $PO^4Na^3.12H^2O$, ou le sel isomorphe $VO^4Na^3.12H^2O$, tous deux prismatiques biréfringents; la solution abandonne des prismes qui, par refroidissement, se

(1) *B. S. C.*, 1919, t. 25, p. 131.

transforment progressivement en octaèdres, c'est-à-dire en fluophosphate ou fluovanadate; finalement, il ne reste que des octaèdres. On peut suivre la transformation au microscope.

Si, au contraire, on amorce à chaud avec des cristaux octaédriques, on ne voit pas se former d'octaèdres dans la solution.

Cette expérience nous explique, en même temps, que la formation des octaèdres n'ait été observée dans la purification de l'alumine qu'au refroidissement des eaux mères.

Si nous admettons, d'autre part, qu'il y a dissociation du sel à froid, en solution, on peut lui appliquer la loi d'action de masse :

$$2PO^4Na^3.NaF \rightleftarrows NaF + 2PO^4Na^2$$

et il sera possible, avec un excès d'un des constituants, d'obtenir à froid le sel double cristallisé.

Remarquons, en particulier, que NaF n'intervient dans le pourcentage que pour 5,5 0/0 environ; en ajoutant à une solution concentrée de $PO^4Na^3.12\ H^2O$ ou de vanadate isomorphe, des traces seulement de fluorure, on devra donc voir apparaître des octaèdres, c'est-à-dire la combinaison double. C'est ce que montre l'expérience.

Une solution de $PO^4Na^3.12H^2O$ voisine de la saturation, additionnée seulement de 15 à 20 milligr. de NaF, fournit très rapidement des octaèdres, *qui restent stables, à côté des prismes de phosphate trisodique se déposant au cours de l'évaporation.* Les prismes ne se transforment donc pas en octaèdres s'il n'y a pas l'excès de fluorure nécessaire. Il est donc très probable que le phosphate trisodique octaédrique à $10H^2O$, décrit par Rammelsberg (1) dans la fabrication de CO^3Na^2, et qu'il croyait dériver du sel prismatique à $12H^2O$ par déshydratation au moyen de la soude, n'était autre qu'un fluophosphate, le fluor ayant passé inaperçu. C'est aussi l'avis de Thorpe (2).

D'ailleurs, dans un travail beaucoup plus récent, Scheiner (3) a montré que ce sel octaédrique à $10H^2O$ n'existait pas, ainsi qu'il ressort de son étude très complète des courbes de solubilité.

L'existence des sels doubles que nous venons d'étudier montre une fois de plus la grande analogie du phosphore et du vanadium; ces deux éléments — comme aussi l'arsenic — sont parfaitement

(1) *J. für prakt. Chem.*, 1865, t. **94**, p. 237.
(2) *Chem. Soc.*, 1872, t. **10**, p. 660.
(3) *Zeit. f. phys. chem.*, 1910, t. **75**, p. 95.

à leur place dans la même colonne du tableau de Mendéleef. On voit aussi la grande tendance du fluor à se combiner aux phosphates ou aux vanadates, tendance que nous manifestent les composés naturels, tels que l'apatite, la vanadinite.

Au point de vue industriel, ces sels constituent un sous-produit intéressant de la purification de l'alumine, en raison de la valeur du vanadium; son isolement à l'état de VO^3Am ou de $VOCl^3$ est simple et permet donc la récupération facile de ce métal si intéressant pour l'industrie.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 27. — Le malate de chrome et l'acide chromimalique; par MM. J. BARLOT et PANAÏTOPOL.

(29.1.1923.)

La note ci-dessous est consacrée au malate de chrome et à l'acide chromimalique, que nous avons réussi à obtenir purs. A notre connaissance le malate de chrome est un composé nouveau; quant à l'acide chromimalique, il ne semble pas avoir été préparé à l'état de pureté, et ses propriétés ne sont pas étudiées; dans son travail sur les acides chromorganiques, Werner (1) le signale très brièvement; il indique que l'acide malique dissout mal l'hydrate chromique; le même fait se produit avec d'autres acides-alcools, tels que les acides tartrique, citrique, lactique, etc.; dans tous ces cas il se formerait des acides chromorganiques dont les propriétés se rapprocheraient de celles de l'acide chromoxalique. Avec l'acide tartrique on peut aussi obtenir un tartrate chromique, qui a d'ailleurs été isolé.

Dans les recherches entreprises, nous nous sommes servis fréquemment des méthodes microchimiques, soit pour l'identification des produits, soit pour leur purification; c'est pourquoi nous les décrivons avec quelques détails.

I

A priori deux moyens peuvent être employés pour préparer le malate de chrome :

1° Action directe de l'acide malique sur l'hydrate de chrome;

2° Double décomposition entre un malate et un sel de chrome.

(1) WERNER, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **34**, p. 452.

La première méthode peut n'être considérée que comme un cas particulier de la seconde.

1re méthode. — A la température ordinaire, l'hydrate chromique est très lentement attaqué par une solution aqueuse d'acide malique; mais en chauffant au bain-marie, la réaction est nettement accélérée : il se forme une solution, colorée en bleu violet, qui, par évaporation à 100°, abandonne une masse vitreuse vert foncé. Le même résultat est obtenu en évaporant à froid dans le vide : on n'observe pas de cristaux; de plus, le corps amorphe qui se dépose renferme une quantité notable d'acide malique n'ayant pas réagi.

Quoique le rendement soit très mauvais et atteigne à peine 10 0/0, on pouvait espérer préparer un produit cristallisé et exempt d'acide malique en reprenant par un dissolvant approprié le produit brut de l'évaporation. Or, il se trouve que la combinaison chromique est insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, l'alcool éthylique et l'acétone; l'eau semble être le seul dissolvant usuel. Cette insolubilité dans la plupart des liquides peut être mise à profit : l'alcool éthylique, et mieux encore l'acétone, qui sont des dissolvants de l'acide malique, précipitent le malate de sa solution aqueuse en cristaux très petits, de couleur gris bleu; on réalise ainsi, par une série de cristallisations et de précipitations successives, une notable purification.

Néanmoins, les premiers dosages de chrome qui furent effectués sur le malate donnèrent régulièrement un nombre supérieur de 1 à 2 0/0 à la quantité théorique; de plus, l'oxyde de chrome Cr^2O^3, obtenu par calcination ménagée du malate, était toujours coloré en jaune. L'analyse microchimique de cet oxyde révéla comme impuretés le sodium et le potassium. La mise en évidence de ces deux éléments se fait très simplement; à une parcelle d'oxyde de chrome on ajoute une goutte d'un réactif bismuthique composé d'eau, de nitrate de bismuth, d'acide nitrique en quantité suffisante pour empêcher l'hydrolyse, et d'acide sulfurique pur que l'on a ajouté goutte à goutte jusqu'à commencement de précipitation. En présence de sels de potassium ou de sodium, il se forme un sulfate double insoluble, de formule $(SO^4)^3Bi^2,SO^4Na^2$ ou $(SO^4)^3Bi^2,SO^4K^2$; ces deux corps cristallisent en prismes hexagonaux; mais alors que dans le sel de potassium l'axe ternaire se développe à peine, dans le sel de sodium il s'allonge considérablement; examinés au grossissement ordinaire de 80 à 100, les cristaux du sultate double de potassium et de bismuth se présentent en plaquettes hexagonales; les cristaux du sel de sodium

ont une forme bacillaire. De plus, dans un mélange, les deux sels doubles se forment côte à côte, même lorsque le sodium et le potassium sont en quantités très inégales.

Ayant examiné nos matières premières, nous avons trouvé que le sodium était apporté par l'hydrate de chrome, et le potassium par l'acide malique. Mais, s'il est relativement aisé de purifier l'hydrate de chrome par lavages prolongés, à chaud, par l'eau chlorhydrique, puis par l'eau pure (il faut plus de 10 litres de liquide pour 100 gr. d'hydrate), il est très difficile d'éliminer le potassium de l'acide malique. Dans deux échantillons, étiquetés acide malique pur, et provenant de deux fabriques différentes, il y avait plus de 0,8 0/0 de potassium évalué en sulfate anhydre SO^4K^2. Un premier essai de purification, effectué en transformant l'acide en sel de plomb par l'acétate, puis décomposition de ce sel par H^2S après lavage, a donné des résultats insuffisants. Finalement nous avons employé la méthode que voici : l'acide malique est dissous dans l'alcool éthylique à 95 0/0; une grande partie des impuretés ne se dissolvent pas; la solution est additionnée d'acide chloroplatinique : il se dépose du chloroplatinate de potassium. On élimine l'excès de platine par un courant d'hydrogène sulfuré, à chaud; on concentre et on fait cristalliser. Dans ce cas particulier on peut, comme il s'agit seulement du potassium, vérifier la pureté de l'acide obtenu en faisant la réaction microchimique au chlorure de platine; la réaction n'est vraiment négative que s'il n'y a pas d'octaèdres jaunes dans le résidu que laisse la goutelette après évaporation à froid sur l'acide sulfurique.

Avec l'hydrate chromique et l'acide malique ainsi traités, il est possible d'obtenir le malate pur; le rendement reste toujours faible. La deuxième méthode de préparation est quantitative.

2e méthode. — Dans la réaction qui donne naissance au malate de chrome, il est bon, pour simplifier, de choisir un sel de chrome et un malate susceptibles de donner un sel peu ou pas soluble. Nous avons employé le sulfate chromique violet, préalablement purifié par plusieurs précipitations avec l'alcool éthylique de sa solution aqueuse légèrement nitrique, et les malates de baryum et de plomb faciles à obtenir purs.

A froid, le malate de baryum ne réagit pas sensiblement sur le sulfate de chrome, mais à 100° le dédoublement s'opère. On s'assure que la transformation est terminée par examen de la liqueur : elle ne doit plus donner les réactions de l'ion SO^4; quand ce résultat est atteint on sépare par filtration le malate de baryum en excès et le sulfate de baryum formé. La liqueur qui devrait

uniquement renfermer du malate de chrome contient aussi du malate de baryum; et cette combinaison, sur laquelle nous reviendrons plus loin, ne peut pas être dédoublée. L'emploi d'un excès de sulfate chromique dans la préparation ne lève pas la difficulté, car dans la solution le sulfate et le malate ne sont pas séparables; l'addition d'acétone ou d'alcool les précipite tous deux; de même, l'emploi de sels solubles de baryum pour tenter cette séparation n'a pas réussi.

La réaction entre le malate de plomb et le sulfate de chrome a lieu théoriquement suivant l'équation :

$$(SO^4)^3Cr^2 + 3C^4H^4O^5Pb = 3SO^4Pb + (C^4H^4O^5)^3Cr^2$$

Elle ne se produit ni à chaud ni à froid dans les conditions ordinaires et avec des produits purs; elle se fait rapidement à 100°, en présence d'un peu d'acide acétique. Nous ne connaissons pas le mécanisme de cette action; il ne semble pas que la fonction acide intervienne : les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique sont inactifs. On s'assure, sur une prise d'essai, que tout le sulfate chromique a été transformé; on filtre, et après avoir concentré on fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à précipitation totale du plomb. On filtre, et après avoir chassé H^2S par la chaleur, on fait tomber la solution concentrée, goutte à goutte, dans l'acétone pure : le composé chromique précipite. On le purifie par dissolutions successives dans l'eau et précipitations par l'acétone. Le corps obtenu et hygroscopique; on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Il est formé de petits cristaux d'un gris verdâtre : c'est le malate chromique anhydre.

II

Immédiatement après sa précipitation par l'acétone, le malate de chrome est très soluble dans l'eau et très hygroscopique; c'est ainsi que jeté sur un filtre pour le séparer de l'acétone en excès, on voit l'hydratation se produire au fur et à mesure que l'acétone disparaît, et le malate prend l'aspect d'un liquide visqueux et verdâtre. Si l'élimination de l'acétone s'effectue en présence d'un déshydratant, par exemple dans le vide sulfurique, le malate ne subit pas d'altération; il est ensuite possible de le manier à l'air libre sans qu'il s'hydrate.

Le composé chromique présente les réactions caractéristiques des malates; en particulier il donne, au bout de quelques minutes, avec le nitrate d'argent ammoniacal, le précipité de malate d'argent,

formé de sphéro-cristaux à stries radiales. De plus, il se développe peu à peu une légère coloration rougeâtre. A l'analyse nous avons obtenu les nombres suivants dans le dosage du chrome sous forme de Cr^2O^3 par calcination ménagée :

Théorie pour $(C^4H^4O^5)^3Cr^2$: Cr^2O^3, 30,4 0/0. — *Trouvé* : Cr^2O^3, 30,6 0/0.

Le malate anhydre se dissout difficilement dans l'eau froide, et avec une certaine lenteur dans l'eau bouillante; par évaporation de la solution aqueuse au bain-marie, on obtient un corps vert foncé très soluble dans l'eau froide. Ces variations de solubilité laissent prévoir que l'action de l'eau s'exerce profondément sur le malate.

En fait, le malate n'existe que très peu de temps en solution aqueuse : la réaction de diagnose au nitrate d'argent ammoniacal donne des résultats d'autant meilleurs que la dissolution est plus récente. D'autres propriétés permettent de mettre en évidence la combinaison avec l'eau. Dans la dissolution, le chrome n'est pas décelable par ses réactifs ordinaires : la potasse ne donne pas de précipité, mais une coloration verte; l'ammoniaque agit de la même façon, mais moins énergiquement; le sulfure d'ammonium précipite de l'hydrate de chrome; en solutions très concentrées, la potasse et la soude donnent un dépôt d'hydrate de chrome au bout de plusieurs heures : il est vraisemblable qu'elles jouent le rôle de déshydratants.

L'analyse du corps vert foncé obtenu par évaporation au bain-marie indique d'ailleurs la fixation de molécules d'eau par le malate primitif; elle conduit à admettre la formule suivante : $2[(C^4H^4O^5)^3Cr^2]$, $13H^2O$.

Voici par exemple le résultat du dosage du chrome :

Théorie pour $2[(C^4H^4O^5)^3Cr^2]$, $13H^2O$: Cr^2O^3, 24,6 0/0. — *Trouvé* : Cr^2O^3, 24,4 0/0.

De plus, la dissolution aqueuse est acide; par neutralisation avec la soude $n/20$, on met en évidence cinq fonctions acides; deux sont décelables au méthylorange, les autres à la phtaléine. Ceci peut se traduire en écrivant la formule comme suit : $H^5(C^4H^4O^5)^6Cr^4(OH)^5$, $8H^2O$, sous cette forme elle présente une analogie frappante avec celle de l'acide chromoxalique, déjà signalée : $H^5(C^2O^4)^6Cr^4(OH)^5$, $4H^2O$.

Sous l'influence des variations de température, la solution aqueuse change de couleur; elle est bleu violet à froid et à la lumière naturelle, violette à froid à la lumière électrique; par

chauffage la teinte s'éloigne dans le vert, mais il y a réversibilité, et la coloration primitive réapparaît par refroidissement.

Il est à remarquer que le malate anhydre peut fixer d'autres corps que l'eau; en particulier, il peut s'unir, quoique d'une façon instable, avec l'acétone. Ceci est facile à constater sur le produit précipité par l'acétone, et explique pourquoi le malate s'empare si facilement de l'eau, à mesure que l'acétone s'élimine par évaporation.

Enfin, l'existence du malate hydraté polyacide, pour lequel nous proposons le nom d'acide chromimalique, est confirmée par la préparation de ses sels. Les chromimalates sont généralement solubles; tels sont ceux de thallium, de plomb et de baryum. Le chromimalate de plomb prend naissance dans la réaction du sulfate chromique sur le malate de plomb, et c'est pour cela que le plomb peut être mis en évidence dans le liquide. Avec le malate de baryum, le phénomène est analogue.

Pour préparer le chromimalate de plomb, on opère comme pour obtenir le malate de chrome; mais, au lieu de traiter par l'hydrogène sulfuré, on précipite par l'acétone. On a ainsi un corps cristallisé d'un gris plus clair que le malate, et auquel l'analyse donne la formule suivante : $Pb^5[(C^4H^4O^5)^6Cr^4(OH)^5, 8H^2O]^2$.

Voici les résultats numériques :

Théorie pour $Pb^5[(C^4H^4O^5)^6Cr^4(OH)^5, 8H^2O]^2$: Cr^2O^3, 17,3 0/0; Pb, 29,4 0/0. — *Trouvé* : Cr^2O^3, 17,3 0/0; Pb, 28,9 0/0.

Nous avions tout d'abord attribué à ce corps une constitution de malate double.

Besançon, 27 janvier 1923.

N° 28. — Combinaisons mercuriques de l'hexaméthylènetétramine, note de MM. R. DOURIS et G. BEYTOUT.

(29.1.1923.)

L'étude des composés arsenicaux organiques utilisés en thérapeutique antisyphilitique (atoxyl, diaminoarsénodioxybenzol et dérivés) a montré le rôle important du groupement amine, qui confère aux médicaments antisyphilitiques une activité beaucoup plus grande. Ce groupement amine est même considéré comme indispensable par les chimiothérapeutes qui se sont occupés de cette question. Les cacodylates dont la teneur en arsenic est beaucoup plus grande que dans les autres composés organiques de l'arsenic utilisés mais qui sont dépourvus de groupement fonctionnel amine, n'ont guère d'efficacité dans le traitement de la syphilis.

Aussi, a-t-on cherché à introduire des groupements aminés dans des sels mercuriques; le mercure étant, pour beaucoup, le médicament antisyphilitique le plus sûr. Dans le même but, nous avons pensé que l'hexaméthylènetétramine ou uroformine qui possède, d'après certains auteurs (1), une action antisyphilitique propre, apporterait, par ses quatre fonctions amines, une activité spéciale aux sels mercuriques.

Un grand nombre de composés mercuriels de l'hexaméthylènetétramine ont été décrits par MM. Délépine (2), Grützner (3), Calzolari et Tagliavini (4). Nous avons constitué les types suivants qui ne figuraient pas dans la littérature chimique.

Sulfate de mercure hexaméthylènetétraminé $(CH^2)^6N^4.SO^4Hg.H^2O$. — Pour préparer ce composé, il faut tenir compte de ce que l'eau transforme le sulfate mercurique en sous-sulfate ou turbith minéral. De là, la nécessité d'opérer en milieu acide sulfurique pour empêcher cette transformation. Il est indispensable d'éviter un excès d'acide qui, au moment du mélange avec une solution aqueuse d'hexaméthylènetétramine, amènerait la dissociation de cette dernière avec un dégagement de formol.

On fait dissoudre le sulfate mercurique dans 15 parties d'eau additionnées d'acide sulfurique goutte à goutte pour éviter la précipitation de sous-sulfate mercurique et on verse la solution dans une solution équimoléculaire d'hexaméthylènetétramine dans 5 parties d'eau. Il se forme instantanément un précipité blanc cristallisé en fines aiguilles que l'on essore aussitôt et répondant à la formule $(CH^2)^6N^4.SO^4Hg.H^2O$ (*dosages*, calculé pour Hg 0/0, 44,05; trouvé 44,16; SO^4H^2, calculé 21,58; trouvé 21,29).

Le sel obtenu est peu soluble dans l'eau. Soumis à l'action de l'eau bouillante, il se décompose avec formation de sous-sulfate mercurique. Il perd de l'eau au-dessous de 100° et fond à 177° en se décomposant.

Nous avons fait réagir également l'hexaméthylènetétramine sur le cyanure et l'acétate mercurique.

Le cyanure de mercure hexaméthylènetétraminé $(CH^2)^6N^4.2(Hg(CN)^2)$ s'obtient par l'action d'une solution chaude de cyanure mercurique sur une solution aqueuse très concentrée

(1) Balzer, *Bulletin médical* du 20 décembre 1919. — Dumistresco, *Soc. Med. Hôpit.*, Bucarest, 29 décembre 1920.

(2) Delépine, *C. R.*, *Ac. Sc.*, 1898, t. **127**, p. 624; *Thèse Dt Sc.*, p. 29, Paris, 1898.

(3) Grützner, *Arch. f. pharm.*, 1898, t. **236**, p. 376.

(4) Calzolari et Tagliavini, *Atti r. accad. Linc.* (1), 1915, t. **24**, p. 925-932.

d'hexaméthylènetétramine. On obtient ainsi une précipitation de cyanure double (*dosages*, calculé pour Hg 0/0, 62,11; trouvé 61,94 0/0; N calculé 17,38 0/0; trouvé 17,14 0/0).

Soumis à l'action de la chaleur, ce composé s'altère vers 208° et se décompose sans fondre vers 216°.

Le mercure peut être décelé par l'hydrogène sulfuré, mais non par l'ammoniaque ou l'iodure de potassium.

Acétate de mercure hexaméthylènetétraminé $(CH^2)^6N^4.(CH_3.CO^2)^2Hg$. — On mélange dans des proportions équimoléculaires des solutions saturées, à froid, d'acétate mercurique et d'hexaméthylènetétramine. Les cristaux formés répondent à la formule ci-dessus. (*Dosages*, calculé pour Hg 0/0, 43,66; trouvé 43,20 0/0; N calculé 10,04, trouvé 10,16). Soumis à l'action de la chaleur, le sel commence à se décomposer vers 120°.

Le mercure est décelable par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium, mais ne l'est pas par l'ammoniaque.

Dans ces composés, l'hexaméthylènetétramine a un rôle analogue à celui qu'elle joue dans le diphénate d'uroformine de MM. Tiffeneau et Bouchereau (1); l'action corrosive du sel de mercure est considérablement diminuée et l'action thérapeutique augmentée. A dose de mercure égale, l'injection intraveineuse ou intramusculaire du dérivé du cyanure mercurique ne donne pas lieu aux phénomèmes habituels que l'on constate avec le cyanure de mercure (action sur l'endothélium veineux, escharres, suffocations, diarrhées sanglantes).

N° 29. — Sur la préparation de dérivés chlorométhyléniques aromatiques, par M. G. BLANC

(26.1.1923.)

Lorsqu'on fait agir au sein d'un diluant approprié, du sulfure de carbone, par exemple, l'alcool chlorométhylique $CH^2<^{Cl}_{OH}$ sur le benzène en présence de chlorure de zinc, il y a production de chlorure de benzyle d'après la réaction :

$$CH^2<^{Cl}_{OH} + C^6H^6 = H^2O + C^6H^5CH^2Cl \quad (2)$$

On constate en même temps la formation de produits de conden-

(1) Bouchereau, *Thèse D. pharm.*, p. 22, Paris 1917.

(2) Grassi et Maselli, *Gazz. chim. ital.*, (2), t. 28, p. 498.

sation plus avancés, diphénylméthane et résines, dont la quantité augmente avec la proportion de benzène utilisé. Si l'on opère sur d'autres carbures, toluène, xylène, etc..., le rendement en dérivé chlorométhylénique cesse d'être intéressant. De plus, la préparation de l'alcool chlorométhylique pur est une opération suffisamment désagréable en elle-même pour qu'il y ait lieu de chercher un procédé d'obtention des dérivés chlorométhyléniques désirés, par un procédé plus commode.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans du benzène tenant en suspension du trioxyméthylène finèment pulvérisé, celui-ci disparaît peu à peu et au bout de quelques jours il y a séparation d'eau. Par fractionnement, on obtient avec un faible rendement, du chlorure de benzyle. La formation de dérivé chloré est beaucoup plus nette avec le toluène. L'addition d'agents de condensation, acide sulfurique, chlorure d'antimoine, chlorure de zinc, etc., accélère considérablement la réaction et rend le procédé tout à fait pratique; parmi ceux-ci, c'est le chlorure de zinc qui donne les meilleurs résultats. Le trioxyméthylène peut être remplacé avantageusement par la solution commerciale de formol à 40 0/0.

Le processus d'enchaînement n'est pas très aisé à établir. Cependant, nous savons que, dans l'expérience de Grassi-Maselli, l'alcool chlorométhylique, en réagissant sur le benzène en excès, donne du diphénylméthane. Or, dans le procédé dont il est question ici, malgré l'énorme excès de carbure employé, les dérivés de ce genre n'apparaissent que, si en même temps, le chlorure de zinc dépasse un taux assez élevé.

De plus, l'alcool chlorométhylique qui est passablement instable en présence d'eau, ne saurait guère se former surtout lorsqu'on utilise la solution de formol à 40 0/0. On peut donc conclure avec quelque probabilité que la réaction ne débute pas par la formation d'alcool chlorométhylique.

Voici pour un certain nombre de carbures le mode opératoire suivi et les résultats obtenus :

Benzène. — Dans un ballon à large col muni d'un agitateur de Witt et pouvant être porté à la température voulue, on introduit 600 gr. de benzène, 60 gr. de trioxyméthylène et 60 gr. de chlorure de zinc pulvérisé. On met l'agitateur en marche et l'on fait passer un rapide courant d'acide chlorhydrique en même temps qu'on maintient la température aux environs de 60°.

Lorsque le gaz chlorhydrique cesse d'être absorbé, ce qui a lieu au bout de vingt minutes environ, la réaction est terminée.

Par le repos le produit se sépare en deux couches : la couche supérieure est décantée, lavée à l'eau, puis à la soude étendue (1), séchée au chlorure de calcium et finalement fractionnée. On isole facilement 200 gr. de chlorure de benzyle pur, bouillant à 70° (H = 15 m/m) soit 80 0/0 environ de la théorie.

Des portions supérieures on retire une dizaine de grammes d'un corps bien cristallisé, de formule $C^8H^8Cl^2$, peu soluble dans l'alcool et fusible à 100°. L'ébullition avec le permanganate étendu le transforme en acide téréphtalique. C'est donc le para dichloro-méthylbenzène $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl\ (1) \\ CH^2Cl\ (4) \end{matrix}$ obtenu par fixation en para d'un second CH^2Cl sur le noyau. Nous verrons, par la suite, que sur un noyau monosubstitué, le groupe CH^2Cl se fixe toujours en para par rapport à la substitution initiale. Enfin, on trouve parmi les produits bouillant plus haut, un peu de diphénylméthane et des corps fluorescents.

Si l'on augmente la proportion de chlorure de zinc, les produits supérieurs augmentent corrélativement; si on la diminue, ceux-ci disparaissent pratiquement, mais en même temps le rendement en chlorure de benzyle diminue. Il est possible, comme je l'ai indiqué plus haut, de travailler avec la solution de formol à 40 0/0. Les proportions suivantes donnent un résultat sensiblement analogue au précédent :

Benzène.....	400 grammes
Formol à 40 0/0.....	75 —
Chlorure de zinc.....	100 —

On trouve cependant un peu plus de diphénylméthane. Ce dernier s'observe surtout dans les opérations qui sont menées lentement. C'est ainsi qu'il est possible, au cours d'une réaction qui dure une dizaine d'heures, d'obtenir du diphénylméthane avec un rendement de 70 0/0. Le chlorure de zinc réagit alors à la façon du chlorure d'aluminium, mais en milieu aqueux.

Toluène. — La condensation est plus facile avec le toluène qu'avec le benzène et la proportion de chlorure de zinc peut être abaissée sensiblement. On peut employer par exemple :

Toluène.....	800 grammes
Trioxyméthylène.....	60 —
Chlorure de zinc.....	30 —

(1) Il est absolument nécessaire d'éliminer tout le zinc par des lavages alcalins. Sans cette précaution, il se produit pendant le fractionnement une résinification à peu près totale.

Par fractionnement on isole deux produits principaux : l'un bouillant à 80° (2 mm.), et l'autre à 115-117° (2 mm.), il y a très peu de produits supérieurs.

Le premier (230 gr.), se transforme facilement en aldéhyde par la méthode de Lauth-Grimaux. Celle-ci oxydée par le nitrate d'argent et la soude donne un acide fusible à 176°, identique avec l'acide *p*-toluique. Le dérivé chlorométhylénique obtenu dans la réaction est donc le dérivé para $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 & (1) \\ CH^2Cl & (4) \end{matrix}$.

Le second (20 gr.) vraisemblablement constitué par le mélange des deux isomères : $CH^3.C^6H^3(CH^2Cl)^2$ 1.3.4 et 1.2.4 ne donne, tant par l'hydratation que par oxydation, aucun produit cristallisé nettement défini.

Xylène. — L'opération se fait dans les mêmes conditions qu'avec le toluène. On peut employer également :

Xylène	700 grammes
Formol, solution à 33 0/0....	180 —
Chlorure de zinc	140 —

On obtient 225 gr. du dérivé chloro-méthylénique cherché, bouillant à 115° (15 mm.) et environ 15 gr. d'un produit bouillant à 155° (15 mm.) qui ne tarde pas à se solidifier en une masse blanche radiée qui, après dissolution dans l'alcool bouillant, fournit de belles aiguilles fusibles à 93°.

La constitution du dérivé chlorométhylénique est clairement démontrée par sa transformation en aldéhyde, puis en acide par le nitrate d'argent et la soude. On obtient un acide, lequel, après cristallisation dans l'acide formique fond à 126°, qui est précisément le point de fusion de l'acide xylique 1.3.4.$(CH^3)^2$. $C^6H^3CO^2H$.1.3.4.

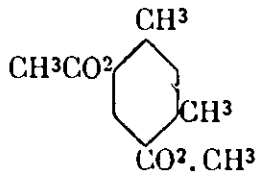
Le CH^2Cl s'est donc encore fixé en para par rapport à l'un des groupes CH^3.

Quant au produit solide fusible à 93°, il est constitué par le dérivé dichloré $(CH^3)^2C^6H^2.(CH^2Cl)^2$.1.3.4.6., chacun des groupements CH^2Cl se plaçant en para par rapport à chacun des groupes méthyl.

En effet, lorsqu'on le soumet à l'oxydation modérée par le permanganate à 4 0/0, on le transforme en un acide ressemblant à l'acide téréphtalique et fondant mal aux environs de 325°.

Cet acide donne facilement un éther diméthylique qui cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne, en aiguilles plates

fusibles à 76°, identiques avec l'éther diméthylique de l'acide 1.3.4.6 diméthylphtalique (1).



Ethylbenzène. — En partant de :

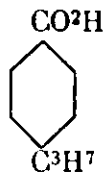
Ethylbenzène	500	grammes
Trioxyméthylène	60	—
Chlorure de zinc	40	—

on isole facilement 200 gr. de dérivé chlorométhylénique $C^2H^5.C^6H^4.CH^2Cl$ bouillant à 95-96° sous 15 mm.

Ce corps est un dérivé para; en effet, par transformation successive en aldéhyde et en acide, on obtient un acide fusible à 112°, identique avec l'acide *p*-éthylbenzoïque (2).

Cumène. — La condensation du cumène avec la formaldéhyde en présence de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc, se fait sensiblement dans les mêmes conditions que pour l'éthylbenzène.

Le rendement atteint environ 75 0/0 de la théorie en dérivé chlorométhylénique $C^3H^7.C^6H^4.CH^2Cl$ bouillant à 100° sous 14 mm. Comme dans les cas précédents il s'agit du dérivé para. Si, en effet, on le fait bouillir avec du nitrate de plomb d'après la méthode de Lauth-Grimaux, on le transforme en aldéhyde *p*-cuminique dont l'oxime fond à 58°. De plus cette aldéhyde est oxydée par le nitrate d'argent et la soude en un acide qui, après recristallisation dans l'acide formique, est identique à l'acide *p*-cuminique :



et fond comme lui à 115-116°.

Chlorobenzène. — La condensation se produit avec quelque difficulté, mais on peut isoler bien qu'avec un faible rendement le

(1) Schnapauff, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 2509.
(2) Aschenbrandt, *Lieb. Ann.*, t. **216**, p. 218.

p-chlorométhylchlorobenzène $Cl.C^6H^4-CH^2Cl$ 1.4. fondant à 30° qui, par oxydation manganique est converti en acide chlorobenzoïque $Cl.C^6H^4.CO^2H$ 1.4., fusible à 235°.

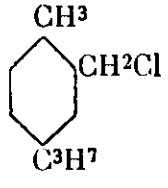
Cymène. — D'après les quelques exemples que nous venons de voir, nous savons que la substitution du CH^2Cl se fait toujours en para par rapport au groupement substituant préexistant.

Nous savons aussi, par l'exemple du toluène, qu'un second groupe CH^2Cl peut se fixer sur le noyau benzénique bien que la substitution en para soit impossible.

Il était intéressant d'en chercher la position dans un cas simple, celui d'un carbure possédant deux alcoyles dissemblables en 1.4.. L'expérience a porté sur le cymène : 500 gr. de ce carbure ont été traités dans les conditions habituelles par 60 gr. de trioxyméthylène et 60 gr. de chlorure de zinc en présence d'un courant de gaz chlorhydrique. On obtient ainsi après deux rectifications 205 gr. de produit bouillant bien à 120° sous 12 mm.

Afin de déterminer la constitution de ce dérivé nous l'avons transformé en aldéhyde. Celle-ci est un liquide incolore bouillant à 128° sous 15 mm. L'oxydation ultérieure par le nitrate d'argent et la soude la convertit en un acide solide peu soluble dans l'acide formique, beaucoup plus dans l'acide acétique. Par cristallisation dans un mélange de ces deux solvants, on sépare facilement des aiguilles qui possèdent le point de fusion constant de 68-69°.

Claus (1) indique 69° comme point de fusion de l'acide méthylisopropylbenzoïque 1.4.2. obtenu par oxydation manganique en milieu acide de l'acide cymylglyoxylique. Il est extrêmement probable qu'il y a identité et que la position du groupe carboxyle dans l'acide, et par suite celle du CH^2Cl dans le dérivé chlorométhylénique est en ortho par rapport au CH^3.



Les eaux-mères de l'acide fondant à 68-69° fournissent en petite quantité un résidu épais incristallisable qui est vraisemblablement un mélange eutectique de l'acide méthylisopropylbenzoïque 1.4.2. avec l'isomère 1.4.3. provenant lui-même du dérivé chlorométhylénique 1.4.3 formé concurremment avec le dérivé 1.4.2.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2). t. 43, p. 139.

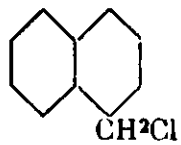
Naphtalène. — Pour effectuer la condensation il est bon de faire intervenir un solvant. L'essence de pétrole bouillant vers 100° donne de bons résultats. On peut partir de 500 gr. de naphtalène dissous dans son poids d'essence, 60 gr. de trioxyméthylène et 60 gr. de chlorure de zinc. Le rendement en dérivé chlorométhylénique atteint environ 190 gr. C'est un liquide incolore exerçant sur la peau une action fort irritante et bouillant à 145-146° sous 6 mm.

Scherler (1) indique 167-169° sous 30 mm. pour le dérivé α.

C'est, en effet, ce dérivé car l'ébullition avec la solution de nitrate de cuivre le convertit en une aldéhyde bouillant à 155° sous 12 mm. et dont l'oxime fond à 98° comme l'indique Brandis pour le point de fusion de l'α naphtobenzaldoxime (2).

De plus, cette aldéhyde est oxydée par le nitrate d'argent et la soude en un acide qui, après recristallisation dans l'acide formique, fond à 160°, comme l'acide α naphtoïque (3).

Le dérivé chlorométhylénique obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique et du formol, sur le naphtalène en présence du chlorure de zinc est donc le dérivé α.



N° 30. — Contribution à l'étude des dinitronaphtalines (4); par V. VESELÝ et K. DVOŘÁK.

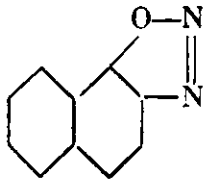
(4.12.1922).

Il y a possibilité théorique de dix dinitronaphtalines isomériques dont on n'a préparé jusqu'à ce jour que quatre. Ce sont les isomères 1,5 et 1.8, qui se forment dans la nitration directe de la α-nitronaphtaline, le dérivé 1.3, préparé par élimination du groupe aminogène dans la dinitro-2.4-naphtylamine-1 (Liebermann, *Ann. Chem.*, t. **183**, p. 274) et la dinitronaphtaline-1.6, qui se forme par une réaction analogue en partant de la dinitro-1.6-naphtylamine-2 (Graebe et Drews, *D. ch. G.*, t. **17**, p. 1172).

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3930.
(2) *D. ch. G.*, t. **22**, p. 2150.
(3) Stohman, Kleber et Langbein, *Journ. f. prakt Ch.* (2), t. **40**, p. 137.
(4) Ce mémoire a été présenté en deux parties le 15 janvier et le 28 novembre 1922 à la « Ceská akademie pro vedy, umení a slovesnost », à Prague.

Nous étant proposé de pousser plus loin nos connaissances sur les dinitronaphtalines, il nous a paru nécessaire de préparer d'abord les isomères inconnus jusqu'ici.

Une manière toute indiquée d'arriver à ces substances était de remplacer dans les nitronaphtylamines les groupes amino par des groupes nitro en nous servant de notre méthode décrite dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 421). En effet, nous avons réussi, en partant de la nitro-1-amino-6-, de la nitro-1-amino-7- et de la nitro-1-amino-4-naphtaline, à obtenir les dinitronaphtalines 1.6 (= 2.5), 1.7 (= 2.8) et 1.4. Mais, tandis que la réaction avait fourni, dans les deux premiers cas, d'assez bons rendements, elle ne s'effectuait que très incomplètement dans la transformation de la nitro-1-amino-naphtaline en dinitronaphtaline-1.4. Elle donnait lieu à beaucoup de produits accessoires et ne fournissait que très peu du corps dinitré. Cette difficulté s'est encore accrue dans nos essais de transformation de la nitro-1-naphtylamine-2 en dinitronaphtaline-1.2. Parmi dix cas nous n'avons réussi qu'une seule fois à recueillir, par cette réaction, des traces du corps cherché, tandis que le produit principal consistait en un composé s'altérant à la lumière solaire, fusible à 73-76° et se décomposant à 112° spontanément avec explosion. Les propriétés de ce corps ainsi que les résultats de ses analyses nous ont confirmé qu'il n'était autre chose que le diazonaphtaline-2-oxyde-1 :



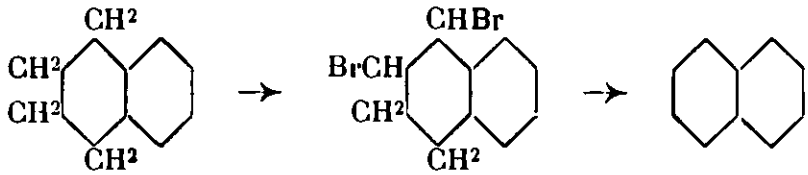
préparé par E. Bamberger (*D. ch. G.*, t. **27**, p. 680) par oxydation de l'hydrate de β-naphtyldiazonium au moyen du ferricyanure de potassium.

Les expériences entreprises pour arriver à la dinitronaphtaline-1.2 à partir du nitro-2-amino-1-naphtalène nous ont conduits à un corps analogue, représentant probablement le diazonaphtaline-1-oxyde-2.

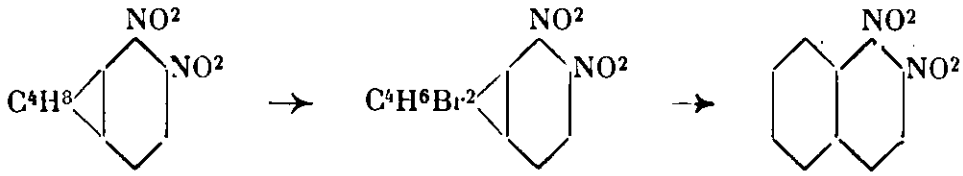
Des recherches sont en cours pour établir la cause de ces phénomènes anormaux.

Après nous être convaincus que cette méthode ne se prête pas à l'obtention du dinitro-1.2-naphtalène, il nous a paru intéressant d'essayer si l'on pourrait arriver à cette substance par déshydrogénation de l'*ar*-dinitro-1.2-tétrahydronaphtalène, obtenu par

G. Schrœter (*Ann. Chem.*, t. **426**, p. 43), à côté du dérivé 1.3, par la nitration du tétrahydronaphtalène (tétraline). D'après J. v. Braun et G. Kirschbaum (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 601), en faisant agir 2 mol. de brome sur la tétraline à 100°, il se forme l'*ac.* dibromo-tétraline qui, par action de l'éthylate de sodium, donne naissance au naphtalène :

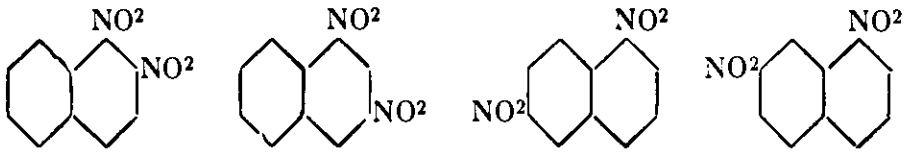


En faisant agir 2 mol. de brome sur 1 mol. de dinitro-1.2-tétraline à 100°, nous avons pu nous convaincre qu'il se produit une réaction analogue, c'est-à-dire que 2 atomes de brome viennent se fixer dans le noyau hydrogéné de la tétraline avec formation de l'*ac*-dibromo-*ar*-dinitro-1.2-tétraline. Cette substance est une masse sirupeuse que nous n'avons pas réussi à isoler en cristaux. Lorsqu'on la chauffe au-dessus de 140°, sans toutefois ajouter d'autre réactif, elle perd facilement 2 mol. de HBr et se transforme en même temps en dinitro-1.2-naphtalène :



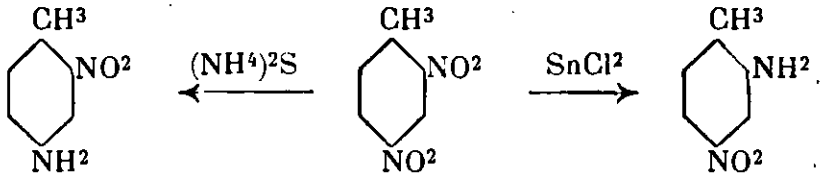
Nous avons en outre trouvé qu'on peut utiliser cette même réaction aussi bien pour la déshydrogénation de la dinitro-1.3-tétraline en dinitro-1.3-naphtalène qui, très rare jusqu'ici, devient ainsi accessible (1).

En comparant les quatre α.β-dinitronaphtalènes 1.2, 1,3, 1.6 et 1.7 :

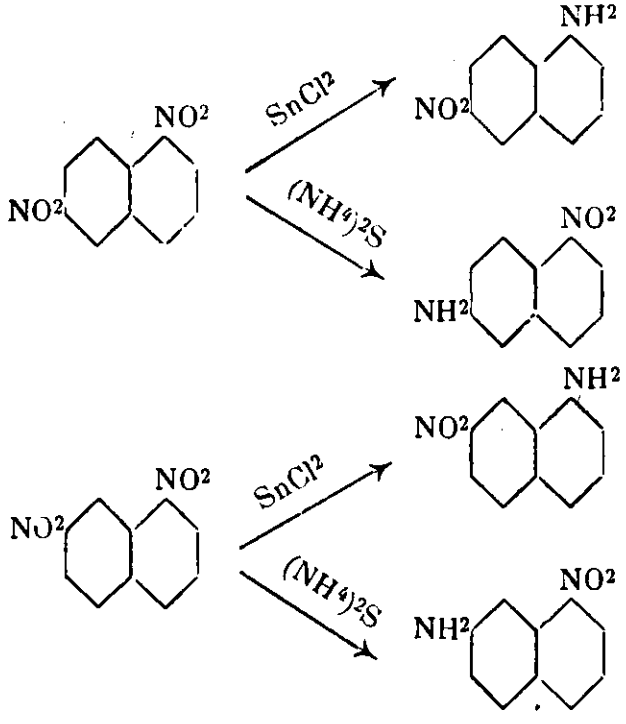


(1) Après avoir établi ce mode de transformation des dinitrotétralines en dinitronaphtalènes, dont la demande de brevet, pour la Tchécoslovaquie, a été déposée le 10 juin 1922, nous avons trouvé que J. v. Braun, E. Hahn et J. Seemann (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 1687) avaient employé la même méthode pour la transformation des α- et β-nitrotétralines en nitronaphtalènes correspondants. Leur communication n'ayant paru que le 17 juin, il est évident que nos procédés ont été établis indépendamment l'un de l'autre. Comme M. v. Braun nous a demandé de lui céder l'étude de la déshydrogénation des autres dérivés nitrés de la tétraline, nous la lui abandonnons pour un certain temps.

nous nous sommes proposé d'étudier les produits résultant de leur réduction partielle. Il est en effet à supposer que ces composés réagiront d'une façon analogue à celle du dinitro-2.4-toluène qui, soumis à l'action du sulfure d'ammonium en solution alcoolique, se transforme en *p*-amino-*o*-nitrotoluène, tandis qu'une solution alcoolique de chlorure stanneux, employée en quantité ne suffisant qu'à la réduction d'un seul des groupes nitrés, n'attaque que le groupe en ortho par rapport au groupe CH^3, et donne exclusivement de l'*o*-amino-*p*-nitrotoluène :

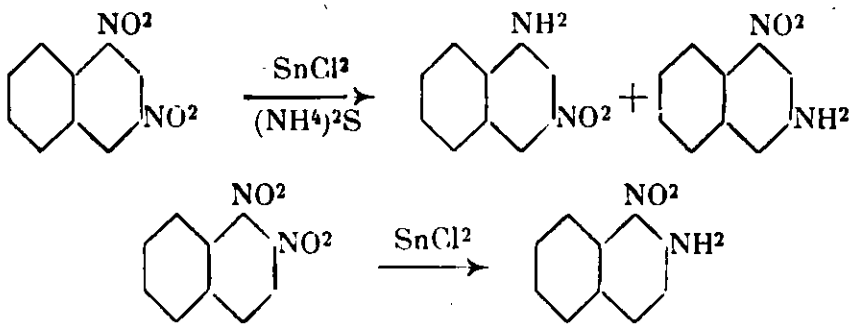


Nous n'avons eu l'occasion de confirmer notre attente que dans la réduction partielle des α.β-dinitronaphtalènes hétéronucléaires qui s'effectue en effet d'après le schéma suivant :

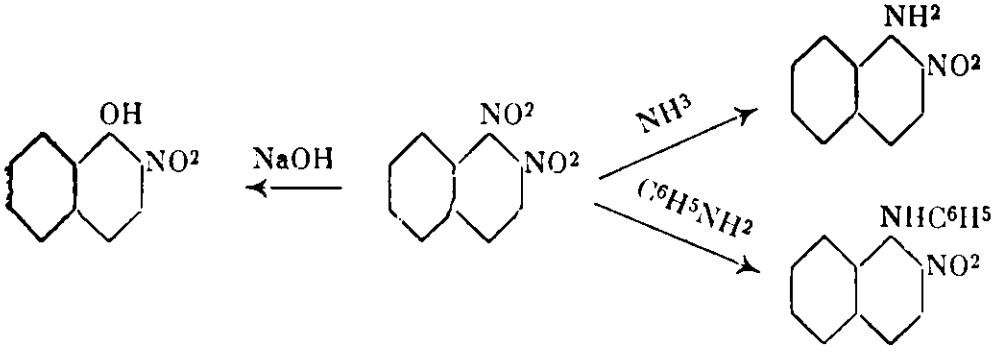


Quant aux α.β-dinitronaphtalines 1.2 et 1.3, nous avons pu constater que leur réduction partielle ne fournit pas de résultats entièrement analogues. Quoique la solution de $SnCl^2$ attaque, en agissant sur la dinitronaphtaline-1.3, principalement le groupe nitro en α, on arrive, au moyen du sulfure d'ammonium, à la même amino-1-nitro-3-naphtaline, accompagnée d'une faible proportion d'amino-3-nitro-1-naphtaline.

En soumettant, par contre, la dinitronaphtaline-1.2 à la réduction partielle au moyen de $SnCl^2$, nous n'avons pu isoler que la nitro-1-naphtylamine-2, tandis que l'action du sulfure d'ammonium sur la même dinitronaphtaline déterminait la formation de produits goudronneux contenant du soufre; ce phénomène a d'ailleurs été observé chaque fois qu'on a essayé de réduire, par ce réducteur, un dérivé polynitré du benzène possédant deux groupes nitrés adjacents.



Il faut enfin mentionner les recherches que nous avons entreprises avec la dinitronaphtaline-1.2. Ce composé renfermant deux groupes nitrés adjacents, il était à supposer qu'il présenterait une analogie avec l'orthodinitrobenzène, possédant un groupe nitro mobile, c'est-à-dire pouvant être remplacé dans diverses réactions par d'autres groupes. Mais comme il existe dans la dinitronaphtaline-1.2 un groupe nitro en position α et l'autre en β il restait, dans ce cas, à établir lequel de ces groupes est le plus mobile. Au cours des recherches que nous avons faites dans cette voie, nous avons pu constater que la dinitro-1.2-naphtaline contient en effet un groupe nitro très mobile, et que c'est, dans les diverses réactions toujours le groupe en α qui est transformé. Nous avons ainsi réussi à obtenir à partir de la dinitronaphtaline-1.2 le nitro-2-α-naphtol par l'action de la soude caustique, la nitro-2-α-naphtylamine au moyen de l'ammoniaque alcoolique et la nitro-2-α-phénylaminonaphtaline par l'action de l'aniline :



Partie expérimentale.

Préparation de la dinitronaphtaline-1.6 (= *2.5*). On dissout à chaud 10 gr. de nitro-1-amino-6-naphtaline, préparée d'après Friedlaender et Szymanski (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 2077), et fusible à 142-143°, dans 40 gr. d'acide acétique anhydre, et on ajoute 40 gr. d'acide sulfurique dilué (1 : 1) en remuant constamment. Il se dépose alors le sulfate de l'amine sous forme d'une masse très finement cristallisée ; puis on diazote à 10° avec 10 gr. de $NaNO^2$ dans 40 cc. d'eau. Lorsque le sel est complètement entré en solution, on verse le liquide par petites portions dans un ballon contenant 40 gr. de $NaNO^2$ dans 160 cc. d'eau et 20 gr. de bronze de cuivre. Il se produit un vif dégagement d'azote, et le produit de réaction se dépose sous forme d'une masse rouge. On abandonne le mélange pendant 4 heures à la température ordinaire, après quoi on filtre à la trompe, et lave avec de l'eau. On sépare la dinitronaphtaline formée des sels minéraux par épuisement à l'alcool bouillant ; la solution alcoolique, purifiée avec du noir animal, laisse déposer, après refroidissement, la dinitronaphtaline-1.6 sous forme d'aiguilles légèrement jaunâtres fondant à 161-162°. Rendement 2gr,6 soit 21,6 0/0 de la quantité théorique. La substance est identique à celle préparée par Graebe et Drews (*loc. cit.*).

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^6N^2O^4$: N 0/0, 12,84. — Poids de substance, 0gr,1740 ; volume d'N, 20cc,5 ; T., 21° ; P., 741 mm. ; soit 0/0, 13.05.

Préparation de la dinitronaphtaline-1.7 (= *2.8*). — La nitro-1-amino-7-naphtaline préparée également d'après Friedlaender et Szymanski (*loc. cit.*), fondant à 104-105°, a été traitée de la manière décrite ci-dessus pour la préparation de la dinitronaphtaline-1.6. Le sulfate de diazonium étant, dans ce cas, très peu soluble dans l'eau, il est nécessaire d'effectuer la diazotation en solution plus diluée. On obtient ainsi la dinitronaphtaline-1.7 en petits cristaux jaunâtres fusibles à 156°, peu solubles dans l'alcool, bien plus facilement solubles dans le benzène, l'acétone, l'acide acétique anhydre. Rendement 22 0/0 de la quantité théorique.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4N^2$: N 0/0, 12,84. — Poids de substance, 0gr,0940 ; volume d'N, 11cc,1 ; T., 22°,5 ; P., 745 mm. ; soit 0/0, 13.04.

Préparation de la dinitronaphtaline-1.4. — La nitro-4-naphtylamine-1 préparée d'après Lellmann et Rémy (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 796) et Meisenheimer et Patzig (*D. ch. G.*, t. **39**, p. 2541) a été trans-

formée en dinitronaphtaline-1.4 en opérant de la façon décrite plus haut. Malheureusement on n'obtient, dans ce cas, que des rendements très faibles, c'est-à-dire 0gr,4 de corps dinitré à partir de 10 gr. de nitronaphtylamine. La dinitronaphtaline-1.4, cristallisée dans l'alcool dilué (1 : 1), forme de petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 129°, très facilement solubles dans l'alcool et dans tous les dissolvants organiques, assez solubles dans l'eau.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4N^2$: N 0/0 12,84. — Poids de substance, 0gr,1221 ; volume, d'N, 14cc,6 ; T., 25° ; P., 740 mm. ; soit 0/0, 12.97.

Essai de préparation de la dinitronaphtaline-1.2 à partir de la nitro-1-naphtylamine-2. Formation du diazonaphtaline-2-oxyde-1. — En procédant de la manière décrite pour la préparation des dinitronaphtalines 1.6, 1.7 et 1.4 nous n'avons réussi à partir de la nitro-1-naphtylamine-2 que dans un seul cas à recueillir quelques traces de dinitronaphtaline-1.2. Après avoir reconnu que le produit résultant de l'action du sulfate de diazonium sur la solution de nitrite alcalin et sur le cuivre « moléculaire » consistait principalement en diazonaphtaline-2-oxyde-1 très instable à la lumière solaire, nous avons isolé ce corps en opérant à la lumière artificielle. Voici le mode opératoire :

La nitro-1-naphtylamine-2 est transformée en dérivé diazoïque, et la solution de ce dernier est versée sur du cuivre en poudre et une solution de nitrite de sodium. La réaction terminée, on sépare le produit formé par filtration à la trompe, on lave avec de l'eau et on sèche à la température ordinaire sur une assiette poreuse. On épuise la masse à l'éther, on décolore la solution éthérée avec du noir animal, et on chasse le dissolvant par distillation ; le diazonaphtaline-oxyde se présente alors sous forme d'une masse cristalline brunâtre que l'on recristallise deux fois dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi des feuillots jaunes assez stables à la lumière solaire, très facilement solubles dans l'eau et dans tous les dissolvants organiques, fondant à 73-76° et se décomposant à 112° avec explosion.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^6ON^2$: C 0/0, 70,6 ; H 0/0, 3,5 ; N 0/0, 16,5. — Poids de substance, 0gr,2014 ; poids de gaz carbonique, 0gr,5251 ; poids d'eau, 0gr,0754 ; poids de substance, 0gr,1500, volume d'N, 22cc,05 ; T., 15°,5 ; P., 746 mm. — Trouvé : C 0/0, 71.1 ; H 0/0, 4.1 ; N 0/0, 16,9.

Préparation de la dinitronaphtaline-1.2 et 1.3. — Les produits de départ ont été les *ar*-dinitro-tétrahydronaphtalines-1.2 et 1.3, que nous avons préparées d'après la méthode de G. Schroeter

(*Ann. Chem.*, t. **426**, p. 43). Pour effectuer la transformation de ces deux corps en dérivés de naphtalène, nous avons opéré de la manière suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain d'huile à 100°, on introduit 20 gr. de dinitro-1.3-tétraline fusible à 95-96°, et on y laisse couler peu à peu, d'un entonnoir à robinet introduit dans l'extrémité du réfrigérant, 30 gr. de brome. Le brome entre immédiatement en réaction. Lorsque tout le brome est ajouté, on chauffe pendant quelque temps à 100°, jusqu'à ce que les vapeurs de HBr et de brome aient complètement disparu. La réaction terminée, on laisse (sans isoler le dérivé dibromé) la température s'élever peu à peu jusqu'à 180° ; le dégagement d'acide bromhydrique permet de suivre la marche de la réaction qui commence déjà à 140° ; on aura soin de ne laisser jamais monter la température avant que la réaction ne se soit ralentie. Au bout de 2 heures, le dégagement de gaz a cessé et la transformation de l'ac-dibromodinitrotétraline en dinitronaphtalène est terminée. Le produit de réaction se prend, par refroidissement, en une masse cristalline colorée en brun foncé ; on chauffe la substance 2 à 3 fois à l'ébullition avec du benzène pendant assez longtemps ; les solutions benzéniques concentrées abandonnent, par refroidissement, 17^{gr},5 de dinitronaphtalène-1.3 sous forme d'aiguilles brunâtres fondant à 144-145°. La substance est identique à celle préparée par Liebermann (*Ann. Chem.*, t. **183**, p. 274).

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4N^2$: C 0/0, 55,01 ; H 0/0, 2,77 ; N 0/0, 12,84. — Poids de substance, 0^{gr},1803 ; poids de gaz carbonique, 0^{gr},3611 ; poids d'eau, 0^{gr},0494 ; poids de substance, 0^{gr},1804 ; volume d'N, 20^{cc},90 ; T., 14° ; P., 735 mm. — Trouvé : C 0/0, 54,62 ; H 0/0, 3,06 ; N 0/0, 13,17.

Quant à la dinitronaphtaline-1.2, nous l'avons préparée en partant de la dinitrotétraline-1.2 fondant à 102-103°, d'après la méthode qui vient d'être décrite pour la préparation de l'isomère 1.3. Elle cristallise de sa solution alcoolique sous forme de longues aiguilles légèrement brunâtres, peu solubles dans l'alcool et dans le benzène, fusibles à 158°. Le rendement ne dépasse pas 50 0/0.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4N^2$: C 0/0, 55,01 ; H 0/0, 2,77 ; N 0/0, 12,84. — Poids de substance, 0^{gr},1602 ; poids de gaz carbonique, 0^{gr},3202 ; poids d'eau, 0^{gr},0477 ; poids de substance, 0^{gr},1703 ; volume d'N, 19^{cc},25 ; T., 17° ; P., 734 mm. — Trouvé : C 0/0, 54,61 ; H 0/0, 3,31 ; N 0/0, 12,65.

Réduction des dinitronaphtalines au moyen du sulfure d'ammonium.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.6. — On introduit 8 gr. de dinitronaphtaline-1.6 dans un ballon renfermant 400 cc. d'alcool et 20 gr. d'ammoniaque à 21 0/0; après avoir dirigé dans le mélange froid, pendant 10 minutes, un courant d'hydrogène sulfuré, on chauffe le contenu du ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à l'ébullition; on répète cette opération une ou deux fois jusqu'à ce que tout soit entré en solution. On chasse tout l'alcool par distillation, on reprend le résidu à chaud dans l'acide chlorhydrique à 6 0/0, et l'on débarrasse la solution, par filtration, du soufre et d'une petite quantité de dinitronaphtaline non transformée. De la solution refroidie renfermant le chlorhydrate de la nitronaphtylamine, on précipite la base par addition d'ammoniaque, et l'on sépare les flocons rouges par filtration à la trompe. Par recristallisation dans l'alcool, on arrive ainsi à la nitro-5-naphtylamine-2 fondant à 143°, c'est-à-dire au même corps qui nous a servi de point de départ pour la préparation de la dinitronaphtaline-1.6. Rendement 3 gr.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.7. — En réduisant cette dinitronaphtaline de la même façon, nous avons constaté qu'il se forme une seule nitramine, fondant à 104-105° et représentant la nitro-8-naphtylamine-2.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.3. — Tandis que les dinitronaphtalines-1.6 et 1.7 ne nous ont fourni, par action du sulfure d'ammonium, qu'un seul produit de réaction, nous avons pu constater, dans la réduction du dinitronaphtalène-1.3, qu'il se forme à côté de l'amino-1-nitro-3-naphtaline une proportion considérable d'amino-3-nitro-1-naphtaline. Voici de quelle façon nous avons opéré pour effectuer la séparation de ces deux corps :

La solution dans l'acide chlorhydrique à 6 0/0 contenant les chlorhydrates des deux nitronaphtylamines isomériques, débarrassée du soufre et de la dinitronaphtaline non transformée, abandonne, par refroidissement, des cristaux de chlorhydrate de la nitro-3-naphtylamine-1, tandis que le sel de son isomère reste dans les eaux-mères. On filtre à la trompe et l'on recristallise dans une petite quantité d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate ainsi obtenu se laisse facilement convertir en base par addition d'ammoniaque à la solution aqueuse jusqu'à coloration rouge. La base mise en liberté est alors filtrée, lavée avec de l'eau et recristal-

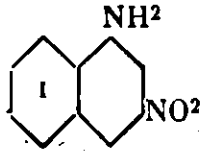
lisée dans l'alcool. On obtient de longues aiguilles jaune brunâtre fondant à 133°. Purifié par recristallisation du produit acétylé que l'on décompose ensuite par saponification, ce corps s'obtient à l'état parfaitement pur, et fondant à 136-137°.

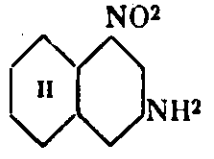
Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{8}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 14,9. — Poids de substance, 0gr,1494; volume d'N, 19cc,8; T., 15°; P., 737 mm.; soit 0/0 15,05.

Le dérivé acétylé de la nitro-3-naphtylamine-1, préparé par l'action de l'anhydride acétique sur la base, présente de petites aiguilles jaunes à éclat soyeux fondant à 255°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{3}N^{2}$: N 0/0 12,2. — Poids de substance, 0gr,1278. Volume d'N, 14cc,1; T., 14°,5; P. 736 mm.; soit 0/0 12,5.

Cette nitramine a été préparée à partir de la dinitronaphtaline-1-3, et les résultats de ses analyses nous ont confirmé qu'elle représente une nitronaphtylamine. Il ne restait plus qu'à établir lequel des deux groupes nitrés a été transformé par la réduction. Afin d'arriver à ce but, nous avons éliminé le groupe aminogène de notre corps par diazotation et décomposition du sel diazonium par de l'alcool, et nous avons pu nous convaincre que le composé résultant était bien la β-nitronaphtaline pure fondant à 79°. La nitronaphtylamine en question possède donc la formule I :





Les eaux-mères de la cristallisation du chlorhydrate de nitro-3-naphtylamine-1, contenant un mélange de ce chlorhydrate et de chlorhydrate de nitro-1-naphtylamine-3 (II), ont été précipitées par de l'ammoniaque, et les bases mises en liberté ont été converties, au moyen de l'anhydride acétique, en dérivés acétylés. En soumettant le mélange de ces deux corps à une cristallisation fractionnée dans l'alcool, on réussit à les séparer assez facilement. On arrive ainsi à isoler, à côté des cristaux de la nitro-3-acéto-1-naphtalide légèrement jaunâtres, à reflets soyeux, fondant à 255°, la nitro-1-acéto-3-naphtalide plus facilement soluble dans l'alcool, formant des cristaux jaunes foncé, fusibles à 237-238°, qui, par saponification au moyen de l'acide sulfurique dilué (1 : 1), se transforme en nitro-1-naphtylamine-3. Ce dernier corps se présente sous forme de longues aiguilles rouges, très solubles dans l'alcool, fusible à 95°.

Dosage d'azote dans la nitronaphtylamine. — Calculé pour $C^{10}H^{8}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 14,9. — Poids de substance, 0gr,1122; volume d'N; 15cc,2; T., 16°; P., 726mm,5; soit 0/0, 15,1.

Dosage d'azote dans la nitro-acétonaphtalide. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{3}N^{2}$: N 0/0 12,2. — Poids de substance, 0gr,1194; volume d'N, 13cc,1; T., 13°; P., 732 mm.; soit 0/0, 12,5.

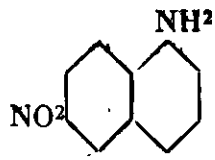
Préparation du 3-nitro-α-naphtol. — Nous avons obtenu ce corps par décomposition du sel diazonium de la nitro-3-naphtylamine-1 au moyen de l'eau. Elle forme des aiguilles jaunes fondant à 167-168°.

Réduction partielle des dinitronaphtalines au moyen du chlorure stanneux.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.6. — On dissout à chaud 10 gr. de dinitronaphtaline-1.6 dans 40 cc. d'acide acétique anhydre et on ajoute 40 cc. du même acide saturé de HCl. Il se dépose alors la dinitronaphtaline sous forme d'une masse très finement cristallisée. Après refroidissement on laisse couler dans ce mélange goutte à goutte 68 cc. d'une solution alcoolique de chlorure stanneux (150 gr. $SnCl^{2} + 2H^{2}O$ dans 250 cc.) saturée de HCl, c'est-à-dire la quantité suffisant seulement pour la réduction d'un seul des deux groupes nitrés; on remue le mélange pendant cette opération et on le refroidit de temps en temps en plongeant le vase dans de l'eau froide. On laisse reposer pendant la nuit et on examine si tout le sel stanneux est entré en réaction (avec le papier iodo-amidonné), On chasse ensuite, par distillation dans le vide, la majeure partie de l'alcool et de l'acide acétique, et on verse le résidu dans une solution concentrée de soude caustique; il se dépose alors l'aminobase formée, tandis que les sels d'étain restent en solution. La solution alcaline est extraite avec de l'éther et la solution éthérée débarrassée de la diamine par une extraction à l'acide chlorhydrique dilué à 2 0/0. Afin de précipiter la nitramine, on fait passer dans la solution éthérée un courant de gaz chlorhydrique sec. Il se dépose alors le chlorhydrate de la nitronaphtylamine que l'on sépare par filtration; on met la base en liberté par de l'ammoniaque et on la cristallise dans l'alcool. Le corps obtenu forme des aiguilles rouges fondant à 167°.

Le dosage d'azote nous a confirmé que ce corps représente une nitronaphtylamine, et qui n'est point identique à celle obtenue par la réduction de la même 1.6-dinitronaphtaline au moyen du sulfure

d'ammonium et fondant à 143°. Il est donc évident qu'il possède la formule de constitution ci-dessous :



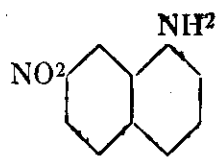
Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{8}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 14,9. — Poids de substance, 0gr,1522; volume d'N, 20cc,7; T., 25°; P., 738 mm.; soit 0/0, 14.74.

Le dérivé acétylé de la nitro-6-naphtylamine-1 forme des aiguilles jaunes fondant à 232-233°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{3}N^{2}$: N 0/0, 12,2. — Poids de substance, 0gr,1269; volume d'N, 14cc,8; T., 27°; P., 748 mm.; soit 0/0, 12.3.

Préparation du nitro-6-naphtol-1. — Le nitro-6-napbtylamine-1 a été diazoté à la température ordinaire; la solution du sel diazonium versée dans l'acide sulfurique dilué bouillant nous a fourni le nitronaphtol sous forme de petites aiguilles jaunes, fusibles à 179°.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.7. — Pour effectuer cette réduction nous avons procédé de la manière décrite plus haut et nous avons pu constater qu'il ne se forme qu'une nitronaphtylamine fondant à 121-122°, différente de la nitro-8-naphtylamine-2 obtenue par la réduction de la même dinitronaphtaline-1.7 au moyen du sulfure d'ammonium et qui est fusible à 104-105°. Elle possède en conséquence la formule de constitution ci-dessous :



Comme il est assez difficile de purifier ce corps (que nous n'avons préparé que sur une petite échelle) nous avons transformé le produit brut en dérivé acétylé qui s'obtient bien plus facilement à l'état de pureté. Nous l'avons isolé sous forme de petits cristaux jaunes parfaitement purs, fusibles à 206-207°.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{3}N^{2}$: C 0/0, 62,6; H 0/0, 4,3. — Poids de substance, 0gr,698; poids du gaz carbonique, 0gr,1590; poids d'eau, 0gr,0324. Trouvé : C 0/0, 62,2; H 0/0, 5.1.

Par saponification au moyen de l'acide sulfurique dilué 1 : 1, nous avons réussi à obtenir la nitro-7-naphtylamine-1 à l'état pur. Elle forme des aiguilles rouges, fusibles à 122-123°.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.3. — En soumettant cette dinitronaphtaline à une réduction partielle, nous avons trouvé qu'il se forme à côté de la nitro-3-naphtylamine-1 aussi de petites quantités de nitro-1-naphtylamine-3 que nous avons réussi à isoler en opérant de la façon décrite à propos de la réduction de la dinitronaphtaline-1.3 au moyen du sulfure d'ammonium.

Réduction de la dinitronaphtaline-1.2. — Dans le produit de la réduction partielle de cette dinitronaphtaline au moyen de $SnCl^2$, nous n'avons pu constater que la présence de la nitro-1-naphtylamine-2. L'isolement des nitramines en question, c'est-à-dire, de la nitro-1-naphtylamine-2 ainsi que de la nitro-2-naphtylamine-1 est d'autant plus difficile que ces corps, d'une basicité très peu accentuée, tenant à la présence d'un groupe nitrogène en ortho par rapport au groupe aminogène, sont incapables de former des chlorhydrates stables. Il fallait donc changer le mode opératoire de la manière suivante : au lieu de chasser, après l'addition du $SnCl^2$, l'alcool et l'acide acétique par distillation, nous avons précipité la solution par addition d'eau; il se dépose alors un mélange de dinitronaphtaline non transformée et de nitronaphtylamine sous forme de flocons bruns, que l'on sépare par filtration; la solution alcoolique de ce mélange abandonne, après refroidissement, la dinitronaphtaline, tandis que l'on arrive, par précipitation des eaux-mères par l'eau, à la nitro-1-naphtylamine-2 qui, cristallisée 2 fois dans l'alcool, fond à 126-127°. Dans les eaux-mères alcooliques nous n'avons pu constater la présence de nitro-2-naphtylamine-1.

Transformation de la dinitronaphtaline-1.2 en nitro-2-α-naphtol. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe à l'ébullition 1 gr. de dinitronaphtaline-1.2 avec 100 cc. de soude caustique à 5 0/0. La substance entre peu à peu en solution; le liquide se colore d'abord en rouge et prend finalement une teinte foncée. Après 2 heures les cristaux de dinitronaphtaline sont disparus. Par addition d'acide sulfurique on précipite le nitronaphtol libre sous forme de flocons cristallins jaunes que l'on peut purifier par l'entraînement avec la vapeur d'eau. On obtient ainsi le nitro-2-α-naphtol pur, fondant à 127-128°, et identique au nitronaphtol décrit par Liebermann. (*Ann. Chem.*, t. 183, p. 246).

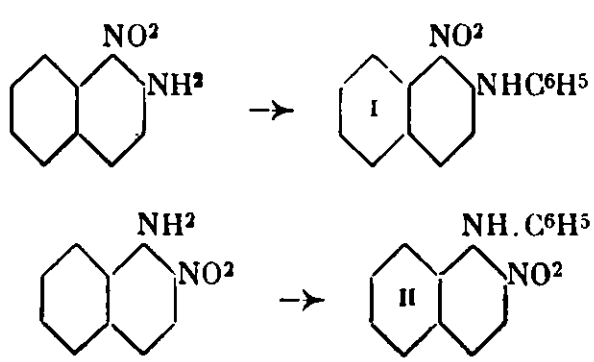
Transformation de la dinitronaphtaline-1.2 en nitro-2-naphtylamine-1. — Dans le remplacement du groupe nitro en position α par le groupe amino, au moyen de l'ammoniaque alcoolique, on obtient un rendement presque quantitatif si l'on opère à la température ordinaire. Pour effectuer cette réaction on introduit 1 gr.

de dinitronaphtaline dans un ballon avec 6 cc. d'alcool saturé de l'ammoniac sec, et on abandonne le vase, fermé par un bouchon, pendant 20 à 30 jours à la température ordinaire. Au bout de ce temps la dinitro-naphtaline-1.2 est complètement transformée en nitro-2-naphtylamine-2 que l'on précipite par addition d'eau. Par cristallisation dans l'alcool on obtient le corps presque pur et fondant à 141-142°. Le rendement est presque quantitatif.

Transformation de la dinitronaphtaline-1.2 en nitro-2-phényl-amino-1-naphtaline. — 2 gr. de dinitronaphtaline-1.2 et 6 gr. d'aniline sont chauffés pendant une heure à l'ébullition; le produit de réaction est alcalinisé par de la soude caustique et soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau pour chasser l'aniline non transformée; le résidu formant une masse brune est débarrassé des produits accessoires par un épuisement à l'acide chlorhydrique bouillant. Puis on dissout le produit dans l'éther de pétrole (bouillant à 80-90°), et, après filtration, on chasse le dissolvant par distillation; il reste alors un produit huileux qui se prend, après quelque temps, en une masse cristalline. On la dissout dans de l'alcool et on fait bouillir la solution avec du noir animal. La solution filtrée et concentrée abandonne, par refroidissement, des cristaux qui fondent à 105-107°. Purifié par des recristallisations dans l'alcool, le corps se présente sous forme de cristaux orangés, fusibles à 110-111°, très solubles dans l'alcool.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^2N^2$: N 0/0, 10,6. — Poids de substance, 0gr,1138; volume d'N, 10cc,8; T., 14°; P., 741 mm.; soit 0/0, 10.9.

Afin de déterminer la constitution de ce corps, nous l'avons comparé avec la nitro-2-phénylamino-1-naphtaline et la nitro-1-phénylamino-2-naphtaline que nous avons préparées par la méthode de I. Goldberg (*D. ch. G.*, t. **40**, p. **4541**) en faisant agir le monobromobenzène sur les deux nitramines correspondantes en présence de cuivre en poudre et d'iodure de potassium :



Voici comment nous avons procédé (1) : on chauffe 3 gr. de nitro-1-naphtylamine-2 et 18 gr. de monobromobenzène avec 1 gr. de K^2CO^3 et un peu de bronze de cuivre et de Kl, pendant 15 heures à l'ébullition; on chasse le bromobenzène non transformé par la vapeur d'eau et on cristallise le résidu dans l'alcool. On arrive ainsi à des cristaux orangés, fusibles à 110-111°.

Lorsque nous avons traité de la même manière (par le monobromobenzène) la nitro-2-naphtylamine-1, nous avons été surpris de constater que l'on obtient ainsi une substance ayant le même aspect et fondant à la même température (110-111°). Comme il était peu vraisemblable qu'il s'agisse ici de deux corps identiques, nous avons déterminé le point de fusion du mélange de ces deux corps, et nous avons pu nous convaincre qu'il commence à fondre déjà à 82°. Par une expérience analogue, nous avons enfin constaté que le produit résultant de la condensation du nilro-2-amino-1-naphtalène avec le bromobenzène mélangé avec le produit obtenu par l'action de l'aniline sur la dinitronaphtaline-1.2 fond précisément à 110-111°, et que ce sont en conséquence des composés identiques possédant la constitution II.

Analyse du nitro-1-phénylamino-2-naphtalène. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^2N^2$: N 0/0 10,6. — Poids de substance, 0gr,1103; volume d'N, 10,cc7; T., 13°; P., 739 mm.; soit 0/0 11.0.

Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique tchèque de Brno (Tchécoslovaquie).

N° 31. — Méthode générale de préparation des iodobismuthates des alcaloïdes à l'état cristallisé; par MM. Maurice FRANÇOIS et Louis-Gaston BLANC.

(30.1.1923.)

La formation d'un précipité quand on ajoute à une solution extrêmement étendue et légèrement acide d'un alcaloïde, une solution d'iodobismuthate de potassium est considérée comme caractéristique de la présence d'un alcaloïde. Le précipité formé est d'un rouge foncé, qui peut aller toutefois, suivant la nature de l'alcaloïde, du rouge orangé au rouge brun. A vrai dire, il n'y a pas que les alcaloïdes qui donnent des précipités avec le réactif iodobismuthique; bien d'autres corps azotés, d'origine strictement synthétique, comme l'antipyrine, le pyramidon, le véronal, etc.,

(1) Préparé par M. Jaroslaw Vitha.

en donnent; les amines proprement dites en donnent aussi, mais la sensibilité de la réaction, extrême pour les alcaloïdes, s'affaiblit à mesure que l'on passe aux bases azotées complexes et aux amines.

Les iodobismuthates des alcaloïdes se déposant toujours à l'état amorphe, nous avons été tentés, après bien d'autres, d'essayer de les obtenir à l'état cristallisé, travail de patience dont nous donnons ici les résultats.

C'est Draggendorff qui étudia l'action de l'iodobismuthate de potassium sur les solutions d'alcaloïdes (1). En général, il opérait sur 10 cc. d'une solution contenant 1 mgr. d'alcaloïde et il n'y ajoutait que 1 à 2 gouttes de son réactif iodobismuthique. Ses conclusions peuvent se résumer ainsi : *a*) pour beaucoup d'alcaloïdes, en particulier pour la strychnine, la précipitation est absolument totale; *b*) les précipités ne sont pas susceptibles de cristalliser; *c*) pour régénérer l'alcaloïde, on décompose le précipité par un excès d'ammoniaque, de potasse ou de soude diluées, puis on agite la liqueur décolorée avec un dissolvant (benzine, alcool amylique ou éther) qui enlève l'alcaloïde.

Le réactif de Draggendorff étant d'une préparation difficile quand on part de l'iodure de bismuth, Yvon (2) donna, quelques années plus tard, la formule d'un réactif à base de sous-azotate de bismuth, de préparation plus facile. Fron (3) reproduisit dans les périodiques allemands la formule d'Yvon, si bien que ce réactif porte le nom de réactif de Fron dans tous les traités.

Kraut (4) décrivit ensuite, dans un mémoire très intéressant, un certain nombre d'iodobismuthates cristallisés des amines, monométhylamine, diméthylamine, triméthylamine, etc. La méthode consiste à dissoudre les précipités amorphes d'iodobismuthates dans l'alcool bouillant chargé d'acide iodhydrique; ils se déposent à l'état cristallisé par refroidissement. Il est inutile de dire que ces iodobismuthates, fortement solubles, n'ont qu'une parenté lointaine avec les iodobismuthates des alcaloïdes.

Un certain nombre d'iodobismuthates des bases azotées synthétiques a été préparé à l'état cristallisé. Nous citerons, comme un

(1) Draggendorff, *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1886, t. 5, p. 82.

(2) Yvon, *Répertoire de Pharmacie* (2), 1874, t. 11, p. 325.

(3) Fron, *Chemische Centralblatt*, 1875, t. 6, p. 263.

(4) Kraut, *Justus Liebig, Ann. Chem.*, 1881, t. 211, p. 310.

intéressant exemple, l'étude qu'a faite M. Lee, puis M. Delépine, des iodobismuthates de l'hexaméthylène-tétramine (1).

Si l'on arrive aux alcaloïdes, on peut dire que leurs iodobismuthates n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé et nous n'avons trouvé sur ce sujet qne deux courtes notes dans lesquelles M. Pozzi-Escot relate qu'il a obtenu des cristaux d'iodobismuthate de strychnine et d'iodobismuthate de cocaïne observables au microscope et pouvant servir à des réactions microchimiques (2). Il est bien regrettable que la description du mode opératoire manque de précision. Nous n'avons pu reproduire son expérience et les iodobismuthates de strychnine et de cocaïne, particulièrement difficiles à obtenir cristallisés, ne figurent pas sur la liste des corps que nous avons préparés.

MÉTHODE GÉNÉRALE

Comme pour la préparation des iodomercurates d'alcaloïdes cristallisés (3), à laquelle nous prions le lecteur de se reporter pour nous éviter des redites inutiles, notre méthode est basée sur la solubilité à chaud des iodobismuthates d'alcaloïdes dans leur eau-mère fortement chargée d'acide chlorhydrique. La solution chaude limpide dépose par refroidissement ou des cristaux dans les cas favorables ou des globules, cas sur lequel nous reviendrons.

Mais on a intérêt, au lieu de redissoudre par une addition d'acide chlorhydrique et une action de la chateur le précipité d'abord formé, à obtenir un mélange limpide de même composition en mélangeant une solution acide chaude de l'alcaloïde et une solution chaude d'iodobismuthate de potassium.

On doit donc, avant d'établir la formule de préparation d'un iodobismuthate d'alcaloïde, déterminer quelles sont les dilutions de la solution de l'alcaloïde et de la solution d'iodobismuthate de potassium qui, par leur mélange à chaud, donnent un liquide limpide. La technique consiste à essayer des solutions de moins en moins riches en alcaloïde et en iodobismuthate de potassium jusqu'à ce que l'on réalise un mélange limpide à chaud.

(1) Ley, *Liebig, Ann. Chem.*, t. **278**, p. 57; Delépine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 351.

(2) Pozzi-Escot, *Ann. Chim. anal.*, 1907, t. **12**, p. 357 et 358.

(3) François et Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1208.

Comme dans le cas des iodomercurates, pour celte recherche, on part d'une solution mère de l'alcaloïde contenant :

Alcaloïde ou son sel.....	1 gr.
Acide chlorhydrique pur.....	20 cc.
Eau q. s. pour.....	100 cc.

et on essaie successivement des dilutions dans lesquelles la quantité d'alcaloïde va en décroissant tandis que la proportion d'acide chlorhydrique, dont le rôle dissolvant est utile, est maintenue (20 cc. pour 100 cc.).

On part d'un autre côté, d'un réactif iodobismuthique non étendu d'eau. Mais, au cours de ce travail, nous en avons employé de trois types en sorte qu'il nous faut en donner les formules. Cela ne sera d'ailleurs pas inutile, car la préparation du réactif iodobismuthique effraie toujours un peu et nos formules sont d'une grande simplicité.

Réactif I. — Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth.

Dans une carafe jaugée de 1 litre, introduire 60 gr. de sous-azotate de bismuth, ajouter 600 cc. d'eau et agiter pour mettre le sous-azotate en suspension.

D'autre part, peser 280 gr. d'iodure de potassium et les faire tomber dans la suspension de sous-azotate par petites portions en agitant vivement. Il se forme de l'iodure de bismuth ou, plus probablement, de l'oxyiodure de bismuth brun rouge insoluble.

Ajouter alors 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré par petites portions.

L'acide chlorhydrique dissout tout l'oxyiodure. A mesure que cette dissolution se produit, le liquide prend un ton orangé très riche.

Compléter à 1 litre avec de l'eau. Filtrer.

Réactif II. — Réactit acide à base de carbonate de bismuth.

Dans une carafe jaugée de 1 litre, introduire 50 gr. de carbonate de bismuth, ajouter 500 cc. d'eau et agiter pour mettre en suspension le carbonate. Mesurer d'autre part 100 cc. d'acide chlorhydrique pur et les faire tomber par petites portions dans la suspension, ce qui produit un dégagement abondant d'acide carbonique et une dissolution presque complète du carbonate.

Peser 250 gr. d'iodure de potassium et les faire tomber par portions dans la liqueur en agitant. Les premières portions porduisent l'apparition d'iodure de bismuth noir, puis celui-ci se redissout ainsi que le carbonate non attaqué et on obtient finalement une belle liqueur rouge orangé très limpide.

Compléter à 1 litre en agitant. Filtrer.

Le réactif II diffère du réactif I en ce qu'il ne contient pas d'acide azotique.

Réactif III. — Réactif neutre à base de bismuth métalloïdique.

Dans une carafe jaugée de 1 litre, on introduit successivement 50 gr. de bismuth très finement pulvérisé, 38^{gr},10 d'iode, 200 gr. d'iodure de sodium anhydre et 600 cc. d'eau environ.

On agite sans discontinuer pendant 30 minutes au moins. Le liquide, qui d'abord est brun du fait de la dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium, s'éclaircil à mesure que cet iode se combine au bismuth pour donner de l'iodure de bismuth qui se dissout dans l'iodure de sodium. Finalement, le liquide prend une belle coloration rouge orangé.

On complète au litre et filtre.

Il peut être avantageux de conserver ce réactif en présence du bismuth en excès, ce qui permet de le maintenir exempt d'iode libre.

Ces trois réactifs, qui contiennent sensiblement 60 gr. d'iodure de bismuth (BiI^3) par litre, soit 0^{gr},06 par cc., ont la même valeur comme réactifs des alcaloïdes. Mais, au point de vue de la cristallisation des iodobismuthates, le réactif I semble plus efficace que les autres. Il a le défaut de se charger très abondamment d'iode libre quand on le chauffe avec une solution d'alcaloïde très riche en acide chlorhydrique, l'acide azotique qu'il contient donnant du chlore avec l'acide chlorhydrique.

Comme dans le cas des iodomercurates, on fait les essais préliminaires en chauffant dans l'eau bouillante 10 cc. de la solution d'alcaloïde dans un tube à essai, dans un autre 10 cc. d'iodobismuthate de potassium, mélangeant les deux liquides chauds et observant s'il y a trouble ou limpidité. Si la limpidité a été observée, on examine après 24 heures au microscope le dépôt formé.

Si le dépôt est cristallin, on passe à un essai de préparation en petit sur des volumes dix fois plus grands, c'est-à-dire sur 100 cc. de chaque solution.

Enfin, se basant sur les résultats de la préparation en petit, on peut passer à la préparation définitive en grand dans laquelle on emploie des doses encore dix fois plus fortes, soit un litre de chacune des deux solutions.

Le refroidissement devant être long, si l'on veut obtenir des cristaux d'un certain volume, on aura tout intérêt à enfermer le mélange chaud dans une marmite norvégienne pour 48 heures avant de recueillir les cristaux.

Pour les motifs déjà indiqués à propos des iodomercurates, les cristaux seront desséchés à l'air libre pendant huit jours, puis sur la potasse pendant le même temps avant d'être enfermés.

Voici un exemple de préparation définitive se rapportant à l'iodobismuthate de morphine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on place un litre du réactif II pur. On porte à 95° environ en maintenant pendant une heure le ballon sur le bain-marie bouillant.

Dans un second ballon d'un litre et demi, on plaoe un litre d'une solution acide de morphine comprenant : chlorhydrate de morphine, 5 gr.; acide chlorhydrique pur, 200 cc.; eau, q. s. pour un litre. On la porte également à 95°.

Les deux liquides étant chauds, on verse le second dans le premier, on mélange, on obtient un liquide limpide que l'on réchauffe cinq minutes sur le bain-marie et enferme dans la marmite norvégienne pendant 48 heures.

Dans le cas présent, le rendement est de 28 grammes.

Nous avons déjà dit que par refroidissement des mélanges limpides, on n'obtient pas à coup sûr des cristaux, mais bien souvent des globules microscopiques lisses et transparents plus ou moins soudés qui sont vraisemblablement liquides à chaud, solides à froid.

Cette éventualité est plus fréquente dans la préparation des iodobismuthates que dans celle des iodomercurates. Logiquement, on devrait en conclure que les iodobismuthates ont, en général, des points de fusion plus bas que les iodomercurates. Et cependant il ne semble pas permis de voir une relation aussi nette entre le point de fusion de ces corps et la formation des globules. Cette

question vaut que l'on y consacre quelques lignes, parce que la formation de ces globules est un obstacle sérieux à la préparation des iodobismuthates cristallisés des alcaloïdes.

Il ressort d'observations précises que, si l'on considère comme point de fusion normal d'un iodomercurate ou d'un iodobismuthate celui qu'il présente quand il est cristallisé, qu'il est pur, qu'il est bien desséché, le même corps, quand il se déposera d'une solution chaude pourra affecter la forme de globules liquides à une température bien inférieure à celle de son point de fusion normal. Ainsi, tous les iodomercurates cristallisés que nous avons préparés ont des points de fusion bien supérieurs à 100°. On n'en observe pas moins que plusieurs de ces iodomercurates, en particulier celui de quinine fondant à 204° et celui de cinchonine fondant à 143°, se déposent fréquemment de leurs solutions chaudes à l'état de globules liquides à une température nettement inférieure à 90°.

On ne peut guère faire que des hypothèses sur la cause de ce phénomène. La plus plausible est que le corps qui se dépose entraîne des impuretés empruntées à l'eau-mère et qui sont de nature à modifier son point de fusion, en sorte qu'il manifeste de façon anormale l'état liquide.

Comme nous l'avons déjà dit, cette formation de globules n'est pas de nature à décourager les chercheurs. Nous pensons le montrer en rapportant nos déboires en ce qui concerne la préparation des iodobismuthates de codéine et de pilocarpine.

Dans un premier essai de préparation de l'iodobismuthate de codéine, nous mélangions une solution chaude comprenant : 0gr,200 de codéine, 20 cc. d'acide chlorhydrique et q. s. d'eau pour faire 100 cc. et une autre solution chaude comprenant 20 cc. du réactif II, 10 cc. d'acide chlorhydrique et assez d'eau pour faire 100 cc. Nous avons obtenu des globules microscopiques. Ces globules sont bien formés, transparents au microscope, d'un ronge rubis. Pendant plusieurs mois, malgré les essais les plus divers, nous n'avons pu obtenir que des globules sans le moindre cristal. Puis, un jour, nous nous sommes avisés de préparer un mélange limpide à froid en ajoutant à 10 cc. d'une solution contenant 0gr,10 de codéine, 2 cc. d'acide chlorhydrique et assez d'eau pour faire 10 co., 10 cc. du réactif II, ce qui produit un précipité abondant qui a été redissous par addition d'alcool à 95° (environ 40 cc.). Si l'on abandonne à l'air ce liquide limpide, l'alcool qui servait de dissolvant s'évapore lentement et on voit se déposer des cristaux en aiguilles de formes nettes, mais tellement fragiles qu'ils ne

nous satisfaisaient pas. Il se passa encore plusieurs mois sans que nous constations aucun progrès dans nos résultats, bien qu'il fût démontré pour nous que l'iodobismuthate de codéine était cristallisable et qu'il l'était devenu par modification du milieu liquide. Enfin, nous eûmes l'idée de tenter à nouveau la préparation par la méthode générale en remplaçant le réactif II par le réactif I à base de sous-azotate de bismuth. Du premier coup, nous obtenions des cristaux satisfaisants. Des faits analogues furent observés dans la préparation de l'iodobismuthate de pilocarpine qui fut très pénible.

Ce qui vient d'être dit l'est pour montrer que l'apparition des globules ne signifie pas une impossibilité de préparer un iodobismuthate d'alcaloïde à l'état cristallisé et qu'il suffit de modifier la composition du milieu liquide pour y parvenir.

RÉSULTATS

Par cette méthode générale, à peine modifiée dans un petit nombre de cas, nous avons préparé les iodobismuthates cristallisés de caféine, théobromine, morphine, codéine, quinine, atropine, arécoline, pilocarpine, spartéine et nicotine. Nous avons obtenu en plus ceux d'aniline, de pyridine et de quinoléine, ces deux derniers nous semblant intéressants en raison de la parenté de leurs bases avec les alcaloïdes.

Ces corps sont en cristaux assez volumineux, toujours d'une netteté remarquable de forme au microscope. Leur couleur grenat ou rubis par transparence est très flatteuse. A l'œil nu et en masse, ils sont d'une couleur beaucoup plus sombre que les corps correspondants amorphes.

Ces iodobismuthates ne renferment pas d'eau de cristallisation; ils ne contiennent pas de chlore dans leur molécule. L'alcaloïde y existe sans modification, comme il nous est permis de l'affirmer puisque nous avons extrait les alcaloïdes de ces corps pour les peser en nature. Ce sont des combinaisons de l'iodure de bismuth et de l'iodhydrate de l'alcaloïde de formule générale $(BiI^3)^m$ $(Alc.\ HI)^n$.

Nous n'avons pas la prétention de dire que les iodobismuthates que nous avons préparés sont les seuls qui puissent exister. Notre but était de démontrer que l'on peut obtenir à l'état cristallisé des iodobismuthates des alcaloïdes et non de chercher à préparer tous les iodobismuthates possibles d'un même alcaloïde. Par ailleurs, en raison de leur mode de préparation, ces iodobismuthates semblent

avoir une composition très voisine de celle qui correspond à ceux qui se précipitent quand on applique cette réaction générale des alcaloïdes.

N° 32. — Sur la teneur en zinc du corps et de certains organes des invertébrés; par MM. Gabriel BERTRAND et R. VLADESCO.

(25.1.1923.)

L'existence du zinc dans l'organisme des invertébrés a déjà fait l'objet de plusieurs publications : Bradley (1), Mendel et Bradley (2), Phillips (3), Birckner (4), Hiltner et Wichmann (5), Delézenne (6), enfin Bodansky (7), ont reconnu et dosé le zinc dans un certain nombre de mollusques, dans plusieurs crustacés, voire même dans quelques espèces appartenant aux groupes des insectes, des arachnides, des vers, des échinodermes et des cœlentérés.

Les résultats que nous publions aujourd'hui apportent d'abord une contribution à cette étude statique. Ils donnent lieu, ensuite, à certaines observations, intéressantes à rapprocher de celles que nous avons déjà fait connaître au sujet du rôle physiologique probable du zinc chez les vertébrés (8).

La technique que nous avons suivie pour le dosage du métal dans le corps et les organes étudiés ici est celle que nous avons décrite antérieurement (9). Nous ferons seulement remarquer que les animaux ont été analysés, cette fois, après avoir été enlevés de leur coquille ou séparés de leur carapace. Les résultats des tableaux ci-dessous se rapportent donc exclusivement à des parties molles, à celles qui, par conséquent, sont utilisables en alimentation. Le premier tableau contient les chiffres obtenus en opérant sur des individus entiers; le second renferme les dosages comparatifs effectués sur des organes ou des parties du corps séparés, autant qu'il a été possible, à l'aide du scalpel et des ciseaux.

(1) *Science*, 1904, t. **19**, p. 196.

(2) *Amer. J. Physiol.*, 1905, t. **14**, p. 813.

(3) Papers from the Department of Marine Biology of the Carnegie Institution of Washington. Publication 251, 1917.

(4) *Journ. biol. Chem.*, 1919, t. **38**, p. 191.

(5) *Journ. biol. Chem.*, 1919, t. **38**, p. 205.

(6) *Thèse doct. Scienc. nat.*, Paris, 1919.

(7) *Journ. biol. Chem.*, 1920, t. **44**, p. 399.

(8) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 53, 736 et 915; 1922, t. **31**, p. 268 et 796.

(9) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**. p. 53.

TABLEAU I.

	Eau p. 100	Zinc en mgr. p. 100 gr. de : mat. fraîche	mat. sèche
Huître comestible (Ostrea edulis Linn.) (1) :			
Agée de 18 mois	82.2	17.0	95.4
— de deux ans	82.3	27.0	152.6
— de trois ans	83.0	16.1	94.8
— de quatre ans	81.6	21.3	115.7
Huître portugaise (Gryphea angulata Lam.) (2) :			
Agée d'un an	80.7	50.6	262.3
— de deux ans	80.9	103.7	542.9
— de trois ans	81.1	87.8	464.5
— de quatre ans	81.7	131.1	716.6
Même espèce (3) :			
Age indéterminé	84.4	50.1	359.5
— —	83.1	75.7	447.9
— —	82.9	64.4	376.6
— —	82.2	41.2	225.7
Même espèce (4) :			
Age indéterminé	84.2	58.9	372.8
— —	82.7	35.9	207.4
Moule (Mytilus edulis Linn.) (3)	81.2	2.1	11.3
Praire (Venus verrucosa Linn.) (1)	73.8	3.3	12.7
Clovisse (Tapes decussatus Linn.) (1)	83.5	1.7	10.2
Coque ou **bucarde** (Cardum edule Linn. (4)	78.6	1.4	6.6
Palourde (Cytherea Chione Lam.) (4)	83.7	3.5	21.4
— (—) (4)	83.0	2.8	16.6
— (—) (4)	82.6	2.0	11.8
Peigne St-Jacques (Pecten Jacobeus Linn.) (4)	81.2	9.3	49.3
— (—) (4)	78.3	7.8	37.7

(1) Provenant de Baden, dans le Morbihan.
(2) Provenant de la Côte nord de l'île de Ré (Pertuis breton).
(3) Provenant de la côte sud de l'île de Ré (Pertuis d'Antioche).
(4) Achetée au marché.

	Eau p. 100	Zinc en mgr. p. 100 gr. de : mat. fraîche	mat. sèche
Vignot (Littorina littorea Linn) (1).....	74.7	4.0	16.0
— (—) (1).....	73.2	3.8	14.3
Patelle (Patella vulgata Linn.) (1).....	77.3	2.3	10.0
— (—) (1).....	73.0	5.9	21.7
— (—) (1).....	73.0	4.6	17.0
Escargot (Helix aspersa Müll.) (2).....	82.1	2.6	14.5
Anatife (Legas anatifera Linn.) (3).....	89.0	0.4	39.3
Seiche (Sepia officinalis Linn.) (3).....	82.7	1.3	7.7
Langoustine (2).....	78.0	2.7	12.2

(1) Provenant de la côte sud de l'île de Ré (Pertuis d'Antioche).
(2) Acheté au marché.
(3) Capturé par l'un de nous dans l'Atlantique.

En examinant le premier tableau, on voit non seulement que tous les animaux soumis à l'analyse renferment du zinc, ce qui confirme et généralise les résultats antérieurs, mais que la proportion du métal est extrêmement variable d'une espèce à une autre et parfois, chez la même espèce, d'un individu à un autre.

La plupart des invertébrés contiennent une proportion de zinc comparable à celle que l'on trouve dans les vertébrés, mais les huîtres et les gryphées (appelées communément huîtres portugaises) présentent une richesse tout à fait exceptionnelle.

Birckner, Bodansky, mais surtout Hiltner et Wichmann avaient déjà trouvé dans les huîtres des quantités très variables et parfois fort élevées de zinc (et aussi de cuivre); mais il faut remarquer que beaucoup de leurs échantillons provenaient de localités dont les eaux étaient polluées par des résidus de fonderies et d'autres fabriques. Les échantillons que nous avons analysés nous avaient été envoyés du Morbihan et ne présentaient pas cette cause de suspicion. Il faut donc admettre que les huîtres sont ordinairement riches en zinc.

Les gryphées n'avaient pas encore été étudiées. Celles dont nous donnons les analyses venaient, pour la plupart, de l'île de Ré, les unes de la côte nord, les autres de la côte sud, c'est-à-dire de

régions où il n'y avait pas à craindre de contamination métallique d'origine industrielle. Ces animaux sont encore plus riches en zinc que les huîtres : leur teneur atteint le chiffre presque incroyable de 2 à 7 grammes de métal par kilog d'animal supposé sec. Dans certaines parties, cette teneur peut même (d'après les chiffres du second tableau) dépasser 13 grammes.

TABLEAU II.

	Eau p. 100	Zinc en mgr. p. 100 gr. de : mat. fraiche	mat. sèche
Huitre portugaise, âgée de quatre ans (2) :			
Manteau	84.4	107.4	688.7
Muscle	78.4	31.2	144.7
Branchies	87.8	65.2	534.5
Reste du corps	75.3	322.3	1304.8
Huitre portugaise, d'âge inconnu (4) :			
Manteau et branchies	84.5	32.5	209.6
Muscle	81.5	11.1	60.0
Hépatopancréas	76.7	33.7	144.7
Reste du corps	75.1	38.4	154.3
Peigne de Saint-Jacques (4) :			
Manteau	87.4	4.3	33.8
Branchies	80.6	8.6	44.4
Muscle	77.9	5.0	22 5
Bosse de Polichinelle (partie rouge)	80.4	40.9	208.8
Reste du corps	78.3	8.2	38.0
Tourteau (Platicarcinus pagurus Linn.) (4) :			
Branchies	85.8	3.5	24.8
Muscles	76.5	6.7	28.4
Viscères	78.8	1.7	8.1

(2) Provenant de la côte nord de l'île de Ré (Pertuis breton).
(4) Acheté au marché.

La variation de la teneur en zinc des individus d'une même espèce est probablement due, au moins en partie, à des causes identiques ou analogues à celles que nous avons déjà reconnues

en étudiant les vertébrés. Nous avons reconnu, notamment, de quelle manière l'âge modifie la teneur en zinc. Chez le lapin, la souris, la poule, par exemple, il y a une proportion plus grande de métal au moment de la naissance; cette proportion diminue plus ou moins vite, puis, dans la vieillesse, il se produit une nouvelle augmentation. Cette dernière correspond à celle que S. Giaya avait déjà observée chez l'homme (1). Autant qu'on en peut juger par le petit nombre d'exemples dont nous disposons aujourd'hui, il semble qu'il en soit de même chez les invertébrés.

L'influence générale de l'âge n'est pas seule à intervenir. En outre des conditions de santé et, à l'état de santé, de régime alimentaire, conditions que nous pouvons soupçonner, mais au sujet desquelles nous n'avons pas encore d'expérience directe, il y a le phénomène de la fécondation. D'après les premières recherches que nous avons publiées, portant sur les vertébrés, le zinc paraît jouer un rôle important dans ce phénomène (2). Or, voici ce que l'on remarque en examinant le second tableau. Comme chez le cheval, le lapin et les autres vertébrés dont les organes ou les tissus ont été analysés séparément, chez l'huître portugaise, le peigne de Saint-Jacques et le tourteau, les organes musculaires sont parmi les plus pauvres en zinc. Par contre, il y a, chez le peigne de Saint-Jacques, un organe, connu à cause de sa forme sous le nom de bosse de polichinelle, qui nous a fourni environ 4 à 5 fois plus de métal que les autres parties du corps. Or, d'après H. Milne-Edwards (3), cet organe abrite les glandes génitales. Loin d'être en face d'un fait curieux et inexplicable, on serait là, au contraire, en présence d'un signe révélateur chez les mollusques du rôle attribuable au zinc dans le phénomène si important de la fécondation.

N° 33. — L'oxydation du glucose par l'oxyde jaune de mercure et la préparation de l'acide gluconique; par A. BLANCHETIÈRE.

(8.2.1923.)

Heffter (4) a indiqué qu'en faisant bouillir une solution de glucose au dixième avec un excès d'oxyde jaune de mercure, le

(1) *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 906 et Thèse de Paris, 1920.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 796.
(3) *Ann. Sc. Nat.* (2), 1841, t. **16**, p. 193 et 1842, t. **18**, p. 321.
(4) Heffter, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1049.

glucose est transformé en acide gluconique, et, simultanément, l'oxyde jaune est réduit en un mélange de sous-oxyde noir et de mercure métallique. L'oxyde mercureux formé se combine à l'acide gluconique en donnant du gluconate mercureux peu soluble à froid qui cristallise en aiguilles soyeuses par refroidissement de la solution. Le rendement en acide gluconique serait satisfaisant.

En répétant l'expérience de Heffter, je n'ai pu retrouver tous les faits signalés par cet auteur. En chauffant à feu nu dans un ballon de verre, sans condenseur à reflux, 1 molécule de glucose en solution à 10 0/0 dans l'eau, avec un excès (2,5 molécules) d'oxyde jaune de mercure, jusqu'à ce qu'elle ne réduise plus que très faiblement la liqueur de Fehling, on constate que le liquide possède une forte réaction acide, mais qu'il ne renferme pas trace de mercure en dissolution. Il ne précipite ni par Kl, ni par H^2S, et ne donne aucun dépôt de mercure métallique sur une lame de cuivre. Par refroidissement, on ne constate pas la cristallisation du gluconate mercureux signalée par Heffter. Le liquide filtré ne possède qu'une légère coloration jaune paille, il fait effervescence avec CO^3Ca. Saturé au moyen de cette substance, il fournit une solution qui, concentrée et précipitée par l'alcool, donne une masse pâteuse. Celle-ci, décantée et abandonnée en atmosphère sèche, ne tarde pas à se transformer en une masse cristalline que l'analyse permet d'identifier au gluconate de calcium. En opérant de cette façon, le rendement est voisin de 50 0/0 de la théorie : 45 gr. de glucose pur ont fourni un peu plus de 24 gr. de gluconate séché dans le vide.

Ayant eu l'idée d'opérer l'oxydation en présence de carbonate de calcium qui satura l'acide au fur et à mesure de sa formation, j'ai constaté une notable amélioration du rendement, qui est alors voisin de la théorie. La méthode de Heffter, ainsi modifiée, constitue un procédé aussi simple que peu coûteux de préparer l'acide gluconique à l'état de sel de calcium. On opère de la façon suivante :

90 gr. de glucose, dissous dans 900 cc. d'eau sont chauffés dans un ballon de 1500 cc. muni d'un condenseur à reflux avec 250 gr. d'oxyde jaune de mercure et 40-50 gr. de carbonate de calcium. Si on emploie le chauffage à feu nu, on aura soin d'agiter le mélange pour maintenir en suspension les substances solides, jusqu'à ce que l'ébullition s'établisse. A ce moment, le mélange mousse assez abondamment, on fait tomber cette mousse par des affusions successives de quelques centimètres cubes d'alcool jusqu'à ce que s'établisse une ébullition tranquille, ce qui ne tarde

pas. L'oxyde noircit peu à peu et le pouvoir réducteur du liquide filtré diminue simultanément. Après 24 heures d'ébullition, en trois séances de huit heures, ce pouvoir réducteur ne semble plus diminuer sensiblement. Il persiste cependant encore du glucose qu'on peut caractériser par sa phénylosazone. On filtre sur buchner, on lave le précipité et on obtient un liquide parfaitement neutre et légèrement coloré en jaune paille. Ce liquide concentré au bain-marie prend une teinte un peu plus foncée si l'on pousse trop loin l'évaporation. Précipité alors par un excès d'alcool, il donne une masse pâteuse qu'on décante et qui devient cristalline en quelques jours lorsqu'on l'abandonne, sans vide, sur SO^4H^2. Le produit ainsi obtenu est très légèrement teinté ; malgré cela, il est presque pur comme le prouve l'analyse suivante :

	gr
Poids de substance séchée dans le vide	0,983
Poids de substance séchée à poids constant à 110°	0,9395
Poids de carbonate de calcium obtenu	0,2086
Perte de poids par dessiccation	0,0435
Poids de calcium correspondant au carbonate	0,0834

d'où :

	Calculé pour le sel à $1H^2O$.	Trouvé.
H^2O 0/0	4.02	4.42
Ca 0/0	8.92	8.48

La substance redissoute dans l'eau, décolorée au noir, peut être reprécipitée comme plus haut ou abandonnée à la cristallisation spontanée sur SO^4H^2. On obtient alors un produit très pur :

	I.	II.
	gr	gr
Poids de substance séchée dans le vide	1,128	1,223
Poids de substance séchée dans le vide à 70-80°	1,0762	1,1738
Poids de carbonate de calcium	0,2477	0,2687
Perte de poids par dessiccation	0,0518	0,0492
Poids de calcium correspondant au carbonate	0,0991	0,1075

d'où :

	Calculé pour le sel anhydre.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Ca 0/0	9.3	9.21	9.17

Le pourcentage de l'eau a atteint 4,59 et 4,36 0/0 pour le sel séché dans le vide, c'est-à-dire une quantité nettement supérieure

à la théorie pour le sel monohydraté. Cette constatation est à rapprocher des résultats de Schnelle et Tollens (1), qui ont décrit le gluconate de calcium comme un sel à $3/2\,H^2O$. En réalité, on a affaire à une substance qui se dessèche mal dans le vide. Le pourcentage du calcium, rapporté au sel anhydre, est au contraire satisfaisant. Toutefois, pour obtenir de bons résultats analytiques, il est nécessaire de déshydrater le sel avec quelque précaution, la molécule d'eau de cristallisation ne partant guère au-dessous de 110° à pression ordinaire; or, à cette température, le sel a tendance à s'altérer, il brunit un peu superficiellement, et on trouve alors des chiffres de calcium un peu trop élevés.

(1) Schnelle et Tollens, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2990.

LES GLUCOSIDES

Conférences faites au Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU, au Collège de France, les 18 et 20 janvier 1922.

Par M. Henri HÉRISSEY

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris, Pharmacien des Hôpitaux de Paris.

Je remercie respectueusement M. le professeur Moureu de la confiance qu'il m'a témoignée et du grand honneur qu'il me fait en me confiant le soin de vous entretenir des *Glucosides*. Je ressens d'ailleurs bien vivement la difficulté de la tâche qui m'incombe, en considérant l'immensité d'un sujet dont l'exposé sommaire constituait, il y a déjà une vingtaine d'années, une matière suffisante pour un volume de plus de 500 pages (1) et dont les développements récents ont encore, depuis lors, accru démesurément l'ampleur.

L'exposé que je compte faire ne saurait être constitué par une longue série de monographies, qui le rendraient fastidieux et à coup sûr interminable. Tous mes efforts tendront à vous présenter ce qu'il y a d'essentiel et de général dans l'histoire chimique des glucosides, en insistant surtout sur les méthodes propres à leur étude et sur les progrès réalisés, soit au point de vue de leur extraction, s'il s'agit de glucosides naturels, soit dans le domaine de leur synthèse, s'il s'agit de glucosides artificiels.

DÉFINITION

On désigne sous le nom de *glucosides* des principes immédiats pouvant se rencontrer chez tous les êtres vivants, mais surtout très répandus dans le monde végétal, et encore des composés chimiques artificiels, susceptibles tous de se décomposer sous des

(1) B. Dupuy, *Glucosides*, Paris et Bruxelles, 1891. — J. J. L. van Rijn, *Die Glykoside*, Berlin, 1900.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY

influences déterminées pour donner naissance, d'une part, à un ou plusieurs *sucres* et, d'autre part, à un ou plusieurs corps pouvant présenter les fonctions chimiques les plus diverses; parmi ces derniers, on trouve des phénols, des alcools, des éthers, des aldéhydes, des composés sulfurés, des acides, etc. Toutefois, les combinaisons formées de l'union d'un sucre avec un acide seul ne sont pas ordinairement rangées parmi les glucosides; elles rentrent dans le groupe des éthers; tels sont, par exemple, les éthers acétiques du glucose et des autres sucres.

Le seul caractère commun à tous les glucosides, — qui, dès maintenant, nous apparaissent comme des composés d'une diversité considérable, — est donc de fournir une matière sucrée parmi leurs produits de décomposition. Par raison d'étymologie, de même qu'on dit glycérine, glycocolle, etc. (de γλύκυς, doux), certains auteurs trouvent plus rationnel d'employer pour ces composés le nom de *glycosides*, de préférence à celui de *glucosides*, cette dernière expression gardant un sens beaucoup plus restrictif, car elle s'appliquerait alors aux seuls dérivés du glucose proprement dit, $C^6H^{12}O^6$.

Toutefois, le terme général de glucosides paraît prévaloir actuellement. Il convient d'ailleurs de remarquer que le mot de *glycosides* lui-même ne présente pas l'avantage de constituer une désignation mieux appropriée, car il ne peut être pris exclusivement dans son sens littéral de dérivés de *glycoses*, c'est-à-dire de sucres simples. Beaucoup de glucosides, ou glycosides, peuvent, en effet, non seulement dériver de ces sucres simples, comme les pentoses et les hexoses, mais aussi de saccharoses ou hexobioses et d'autres polysaccharides.

Certains auteurs, de langue allemande, désignent en bloc sous le nom d'*aglycone* (Aglykon) la partie du glucoside, dont l'union avec le sucre constitue ce dernier; l'aglycone est, en somme, tout ce qui, dans le glucoside, n'est pas matière sucrée.

CLASSIFICATION DES GLUCOSIDES

On conçoit que les propriétés et les réactions des glucosides doivent être des plus diverses, puisqu'elles dépendent non seulement de la nature des différents sucres entrant dans la composition de ces derniers, mais aussi, et même bien plus, des propriétés et des réactions des matières unies aux principes sucrés, c'est-à-dire de l'aglycone; il ne faut pas oublier, d'autre part, l'influence du mode d'agencement des composés dont l'assemblage forme le

glucoside. Il résulte de ces observations qu'il est fort difficile de donner une classification rationnelle des nombreux glucosides actuellement connus. Nous allons exposer brièvement les efforts faits dans ce but, en laissant de côté, comme sans intérêt, les classifications anciennes élaborées à une époque où tout sucre provenant du dédoublement d'un glucoside quelconque était considéré comme du glucose ordinaire.

CLASSIFICATION DE VAN RIJN (1).

Van Rijn divise les glucosides d'abord en deux grands groupes principaux :

1° Les glucosides artificiels;

2° Les glucosides naturels.

Les glucosides artificiels sont rangés suivant un ordre chimique qui conduit des plus simples aux plus complexes et qui peut évidemment donner place à de nouveaux groupes, au fur et à mesure que des méthodes nouvelles auront permis leur obtention.

Les groupes envisagés par van Rijn sont les suivants :

Combinaisons des sucres avec l'alcool méthylique.
— — avec l'alcool éthylique.
— — avec des alcools riches en carbone.
— — avec des alcools plurivalents.
— — avec les mercaptans.
— — avec les mercaptans plurivalents.
— — avec des phénols.
— — avec la phloroglucine.
— — avec des aldéhydes.
— — avec des cétones.
— — avec des oxyacides.
— — avec des corps azotés.

Quant aux glucosides naturels, van Rijn les étudie simplement dans l'ordre naturel des familles végétales qui les fournissent et qui sont successivement envisagées; il donne, comme raison de cette manière de faire, le manque actuel de connaissances précises sur la structure chimique d'un grand nombre de glucosides végétaux, d'où découle l'impossibilité de les classer suivant les mêmes règles que les glucosides artificiels. La méthode suivie par van Rijn n'est pas d'ailleurs absolument arbitraire, car on constate fréquemment que des végétaux appartenant à la même famille ou à des familles voisines ont, de ce fait même, une composition

(1) Ouvrage cité.

chimique présentant une certaine analogie. Cette observation, souvent déduite de la parenté de composition alcaloïdique de végétaux botaniquement voisins (chez les Solanées, par exemple), est applicable également, quoique toutefois avec plus de restriction, du point de vue de la composition glucosidique; citons seulement comme exemple, le cas de nombreuses plantes appartenant à la famille des Crucifères et possédant ce caractère commun de contenir des glucosides fournissant par hydrolyse une essence sulfurée.

Il existe beaucoup de glucosides qui sont obtenus à partir des glucosides naturels, en soumettant ces derniers à l'influence d'actions chimiques déterminées; il s'agit là, si on peut dire, de glucosides *partiellement* artificiels; ces glucosides se rattachent tout naturellement aux glucosides naturels dont ils dérivent; tel est le cas de l'hélicine, dédoublable en glucose et aldéhyde salicylique, préparée par oxydation ménagée de la salicine, glucoside de l'alcool salicylique, au moyen de l'acide nitrique dilué; il en est de même des dérivés substitués, bromés, chlorés ou iodés, de cette même salicine.

CLASSIFICATION D'EULER ET LUNDBERG

Ces auteurs ont écrit le chapitre *Glucosides* dans le *Traité de biochimie* d'Abderhalden (1). Avant d'aborder l'étude de leur sujet, ils mentionnent tout d'abord expressément qu'ils laisseront de côté dans leur description plusieurs groupes de composés, dont on s'occupera ailleurs dans le même ouvrage, composés qui sont cependant de nature glucosidique, tels les cérébrosides, les tanins glucosidiques, les saponines; ils ne s'occuperont pas non plus des glucosides se rattachant aux matières colorantes végétales et aux anthocyanes. Sous le bénéfice de ces exclusions, ils classent les sujets étudiés de la façon suivante :

Glucosides non azotés :

A. Glucosides artificiels.

B. Glucosides naturels.

I. Glucosides du glucose (glucosides ne contenant, sûrement ou vraisemblablement, dans leur molécule, que du glucose ordinaire). Les glucosides de la digitale sont d'ailleurs rattachés à ce groupe, bien que certains d'entre eux ne fournissent pas de glucose.

(1) *Glucoside*, in *Biochem. Handl.*, Berlin, 1911, t. 2, p. 578-722.

a) Glucosides à aglycone de constitution connue.

b) Glucosides à aglycone de constitution inconnue.

II. Rhamnosides, rhodéosides, etc. (glucosides qui ne contiennent pas de glucose ou, du moins, qui, à côté de ce dernier, contiennent d'autres sucres).

Annexe : acide glycyrrhizique (1).

Glucosides azotés :

Vient ensuite la nomenclature des plantes rangées suivant l'ordre des familles végétales, dans lesquelles on a signalé la présence de glucosides encore incomplètement étudiés.

G. Zemplen qui, dans le supplément du traité d'Abderhalden (2), a traité la question des glucosides, a suivi naturellement l'ordre adopté par ses prédécesseurs.

Pour la classification des glucosides artificiels, Euler et Lundberg envisagent surtout la nature du sucre; pour celle des glucosides naturels, ils prennent en considération la nature de l'aglycone lorsque celui-ci est connu; et, lorsque la constitution de leur aglycone est inconnue, ils les rangent tout simplement suivant l'ordre alphabétique.

Dans cette classification d'Euler et Lundberg, on voit reparaître la vieille division longtemps observée en glucosides non azotés et glucosides azotés. Le résultat est que le premier groupe, celui des glucosides non azotés, comme l'arbutine, la conitérine, la digitoxine, l'ésculine, la gentiopicrine, la picéine, la populine, la salicine, la syringine, etc., comprend ainsi la grande majorité des glucosides connus, les glucosides azotés étant beaucoup moins nombreux; en dehors du caractère tiré de la présence ou d'absence d'azote, cette classification présente d'ailleurs le grave inconvénient de ne tenir aucun compte de la structure chimique des composés auxquels elle se rapporte.

CLASSIFICATION FONDÉE SUR LA NATURE DES SUCRES QUI ENTRENT DANS LA COMPOSITION DES GLUCOSIDES

Le but vers lequel il semble que les efforts doivent être dirigés, est de sérier les glucosides suivant la nature des sucres qu'ils fournissent par hydrolyse. La nomenclature qui en résulte est pour

(1) En réalité, il ne s'agit pas là d'un véritable glucoside, l'acide glycyrrhizique se dédoublant par les acides en une molécule d'acide glycyrrhétique et deux molécules d'acide glycuronique, d'après Tschirch et Cederberg (*Arch. iv. d. Pharmazie*, 1907, t. **245**, p. 97).

(2) *Biochem. Handl.* (I. Ergänzungsband), Berlin, 1914, t. 8, p. 289-366.

ainsi dire calquée sur celle des hydrates de carbone condensés, dans laquelle les générateurs des sucres sont désignés par le suffixe *ane* correspondant (xylanes, mannanes, dextranes, galactanes, etc.); elle consiste à remplacer la terminaison *ose* du sucre envisagé par le suffixe *ide*; les glucosides fournissant des pentoses ou des méthylpentoses, prennent ainsi le nom générique de pentosides ou de méthylpentosides; ceux qui fournissent des hexoses prennent le nom d'*hexosides*, et ainsi de suite.

Chacun des groupes ainsi constitués peut à son tour être divisé en sous-groupes correspondant à un sucre déterminé; c'est ainsi que le groupe des hexosides comprend les glucosides, galactosides, mannosides, etc.; le groupe des pentosides comprend les xylosides, arabinosides, etc. Comme non seulement des sucres simples, mais aussi des polysaccharides (lactose, maltose, etc.) peuvent entrer dans la composition des glucosides, ces derniers peuvent toujours être classés, d'après la même règle, sous les noms de lactosides, maltosides, etc.

On peut envisager ensuite successivement les combinaisons de chaque sucre déterminé avec les diverses fonctions principales de la chimie organique et on arrive ainsi à grouper les glucosides suivant leur structure et leurs affinités chimiques.

Cette classification paraît tout à fait rationnelle. Malheureusement, elle nécessite pour son établissement la connaissance chimique approfondie des glucosides à classer; si elle est facilement applicable aux glucosides obtenus synthétiquement, à partir de composés connus, il n'en est plus de même de nombreux composés naturels, dont l'étude et même la caractérisation sont encore très incomplètes.

Remarquons toutefois que, parmi les produits de décomposition des glucosides, les matières sucrées sont, d'une façon générale, les composés les plus aisément identifiables et caractérisables. Cependant, cette règle souffre quand même beaucoup d'exceptions et le sucre de nombre de glucosides reste actuellement indéterminé; dans ces cas, il s'agit soit d'un sucre déjà connu non encore identifié, soit d'un sucre nouveau, comme en a révélé l'hydrolyse de certains glucosides de la digitale (digitalose, digitoxose) ou des Convolvulacées (rhodéose). Il y a plus; certains glucosides peuvent fournir plusieurs matières sucrées, et il est vraisemblable que ces divers sucres proviennent précisément de l'hydrolyse des polysaccharides auxquels nous venons de faire allusion plus haut; comme c'est sur la nature de ces polysaccharides qu'il faut rationnellement s'appuyer pour classer les glycosides qui les renferment,

on voit que de nouvelles difficultés viennent ainsi compliquer le problème.

Toutefois, à considérer le développement et les progrès de la chimie végétale, on peut penser que la classification des glucosides, basée sur la nature des sucres dérivés de ces derniers, avec quelque lenteur qu'elle pût être édifiée, ne saurait apparaître dès l'abord comme irréalisable. En tout cas, elle doit être poursuivie dans la mesure du possible.

Les sucres hydrolysables, comme le saccharose, le maltose, le lactose, le gentianose, le stachyose, etc., se rapprochent à plus d'un point de vue des glucosides et sont parfois considérés comme de véritables glucosides. Il est certainement préférable de les disjoindre du groupe déjà si complexe de ces derniers; ils sont d'ailleurs suffisamment caractérisés par ce fait que leur décomposition hydrolytique les résout uniquement en sucres, sans mélange de composés présentant d'autres fonctions de la chimie organique.

De même, on n'est pas dans l'habitude de ranger parmi les glucosides les combinaisons des sucres avec l'hydroxylamine et les hydrazines. Parmi les combinaisons préparées artificiellement à partir des sucres, on ne devrait, d'après Euler et Lundberg, considérer comme glucosides que celles dans lesquelles le sucre est lié avec un groupement oxhydrile des aglycones.

Les considérations qui précèdent font ressortir les difficultés auxquelles se sont heurtés les auteurs qui ont voulu traiter la question des glucosides. Considérés, dans le sens le plus large, comme des composés contenant une molécule sucrée, ceux-ci représentent une telle multitude de corps, naturels ou artificiels, qu'il est apparu à beaucoup de chercheurs qu'il était absolument indispensable de chercher à leur sujet des limites, qu'il est d'ailleurs bien malaisé de tracer équitablement.

Il en résulte que, dans les ouvrages de chimie, on trouve très souvent disjoints du chapitre des glucosides des corps qui sont d'ailleurs indiscutablement reconnus comme tels; ainsi en est-il, comme nous l'avons indiqué tout à l'heure, des saponines, de nombreux tanins appelés cependant tanins glucosidiques (1), des anthocyanes (Willstätter), matières colorantes des fleurs et des

(1) On a même préparé synthétiquement des corps très voisins de certains tanins glucosidiques naturels (Em. Fischer et K. Freudenberg, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 2485. — Em. Fischer et M. Bergmann, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1760. — etc.).

fruits, des cérébrosides, composés extraits à l'origine de la matière cérébrale des mammifères et fournissant du galactose à l'hydrolyse. Bien que d'une nature très spéciale, puisqu'elles ne peuvent pas être hydrolysées par les acides dilués, les aloïnes sont également classées parmi les glucosides par certains des auteurs qui les ont étudiées; ainsi, E. Léger (1) considère la barbaloïne comme « un glucoside de formule $C^{20}H^{18}O^{9}$, dédoublable, bien que difficilement, en aloémodine et arabinose-*d* ». Mais les acides nucléïques eux-mêmes sont aussi des glucosides, puisque soumis à l'action des acides minéraux dilués, à la température de l'ébullition, ils sont susceptibles de fournir des hydrates de carbone divers, hexoses ou pentoses, à côté de produits tels que l'acide phosphorique, les bases nucléiniques et les bases pyrimidiques.

On a précisément isolé, au cours des réactions de décomposition des acides nucléiques, des glucosides dérivés des bases du groupe de la purine, comme l'adénosine qui est un *d*-riboside. Des composés analogues ont été signalés à maintes reprises chez les animaux et aussi chez les végétaux; ainsi en est-il de la vernine ou guanosine, qui est un guanine-*d*-riboside et qui a été rencontrée dans plusieurs plantes. Un grand nombre de glucosides du groupe de la purine ont d'ailleurs été reproduits artificiellement (2).

En somme, beaucoup de composés, qui sont cependant des glucosides, ne sont pas couramment étudiés avec ces derniers; la partie aglyconique de leur molécule revêtant une importance toute spéciale et diverse, d'ailleurs, suivant le corps considéré, a fait oublier ou passer au second plan le ou les sucres qui lui sont combinés.

PRÉPARATION DES GLUCOSIDES

D'après leur désignation même, les *glucosides artificiels* sont préparés par voie chimique ou par voie biochimique (3). Quant aux glucosides naturels, qui sont presque en totalité d'origine végétale, on les extrait des plantes qui les contiennent tout formés. La synthèse chimique de quelques-uns d'entre eux a d'ailleurs pu, d'autre part, être réalisée.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1910, t. **2**, p. 148.

(2) Em. Fischer et B. Helferich, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 210.

(3) On trouvera la bibliographie et les renseignements les plus circonstanciés sur la synthèse chimique et biochimique des glucosides dans *Les Méthodes de la Chimie organique* de Weyl, traduction R. Cornubert, 1575-1596, Paris, 1920.

GLUCOSIDES ARTIFICIELS

Nous ne nous occuperons présentement que de leur synthèse chimique, l'exposé des synthèses biochimiques devant, plus logiquement, venir lorsque nous aurons envisagé l'action des ferments sur les glucosides.

C'est Schützenberger (1) qui le premier a tenté de réaliser la synthèse d'un glucoside, dans l'espèce un glucoside naturel, la salicine, en chauffant du triacétylglucose avec de la saligénine sodée ou de la saligénine plombique ; mais la combinaison amorphe obtenue, quoique de nature glucosidique et donnant, par hydrolyse, au moyen de l'acide sulfurique étendu, du glucose et de la salirétine, ne pouvait être identifiée à la salicine.

Synthèses à partir des acétohalogénoglucoses. — A. Michaël (2) a indiqué une méthode de préparation des glucosides des phénols monovalents basée sur la réaction qui se passe entre l'acétochloroglucose ou acétochlorhydrose et les combinaisons alcalines des phénols ; il a ainsi obtenu un phénolglucoside et l'hélicine, glucoside de l'aldéhyde salicylique, conformément aux deux réactions suivantes :

$$\text{I.}\quad C^6H^7OCl(O.CO.CH^3)^4 + \underset{\text{Phénol potassé.}}{C^6H^5.OK} + \underset{\text{Alcool éthylique.}}{4\,C^2H^5.OH}$$

$$= \underset{\text{Phénolglucoside.}}{C^6H^7O.O.C^6H^5)(OH)^4} + KCl + \underset{\text{Éther acétique.}}{4\,C^2H^3O^2.C^2H^5}$$

$$\text{II.}\quad C^6H^7OCl(O.CO.CH^3)^4 + \underset{\text{Aldéhyde salicylique potassé.}}{C^6H^4.OK.CHO} + 4\,C^2H^5.OH$$

$$= \underset{\text{Hélicine.}}{C^6H^7O(O.C^6H^4.CHO)(OH)^4} + KCl + 4\,C^2H^3O^2.C^2H^5$$

La méthode de Michaël a été reprise et modifiée par W. Koenigs et E. Knorr (3), puis par E. Fischer et E. F. Armstrong (4), qui ont utilisé aussi l'acétobromoglucose et l'acétonitroglucose. En réalité, ces composés et les dérivés halogénés analogues ainsi que les dérivés pentacétylés des hexoses, comme le pentacétylglucose, sont susceptibles de se présenter sous deux formes isomères,

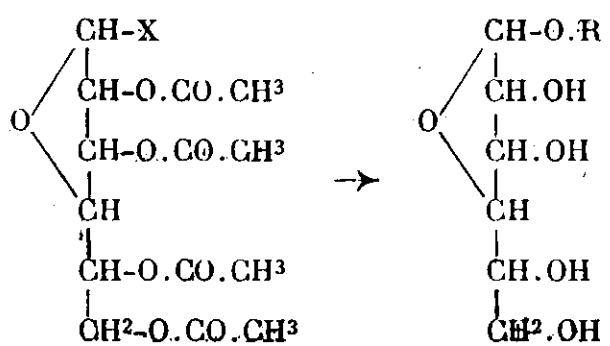
(1) *Ann. Chim. Phys.* (4), 1870, t. **21**, p. 259.
(2) *C. R.*, 1879, t. **89**, p. 355.
(3) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 957.
(4) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2885.

α et β, qui correspondent à des glucosides isomères, α et β; c'est là une notion, sur laquelle nous reviendrons en détail, à propos de la constitution des glucosides, mais qu'il est bon de préciser dès maintenant. On conçoit que, suivant le glucoside isomère cherché, il faille partir de l'acétohalogénoglucose correspondant, α ou β; le but n'est d'ailleurs pas toujours atteint à coup sûr car, au cours du passage de ce dernier au glucoside cherché, il peut se produire par suite de la réaction du milieu des transformations plus ou moins complètes du composé prévu en la forme isomérique correspondante.

W. Koenigs et E. Knorr n'ont utilisé que la série β des acétohalogénoglucoses; E. Fischer et E. Armstrong ont envisagé aussi la série α. A leur suite, de nombreux auteurs ont préparé les dérivés acétohalogénés de différents sucres simples autres que le glucose et même ceux de polysaccharides variés et ont utilisé les combinaisons ainsi obtenues en vue de la synthèse des glucosides correspondants, arabinosides, galactosides, maltosides, lactosides, etc.

Pour préparer des glucosides du glucose ordinaire, on s'est adressé, par exemple, aux dérivés suivants : α-pentacétylglucose, β-pentacétylglucose; α-acétochloroglucose, α-acétobromoglucose; β-acétochloroglucose, β-acétobromoglucose; acétonitroglucose.

Les acétohalogénoglucoses, réagissant avec les alcools, donnent les alcoylglucosides :



C'est ainsi qu'on peut préparer le méthyl-*d*-glucoside-β, à partir du β-acétobromoglucose; ce dernier aura été obtenu par action de l'acide bromhydrique sur le β-pentacétylglucose ou par action du bromure d'acétyle sur le glucose pur, anhydre. On fait réagir une partie de β-acétobromoglucose sur 15 parties d'alcool méthylique absolu, à la température ordinaire. Après 2 à 3 jours, la solution devenue fortement acide est additionnée de plusieurs volumes d'eau, agitée avec du carbonate de baryum, filtrée, puis traitée par du chlorure d'argent pour transformer le bromure de

baryum en chlorure de baryum insoluble dans l'alcool méthylique absolu. Après filtration, la liqueur est évaporée à sec et traitée par l'alcool absolu chaud qui enlève le méthylglucoside *d*-formé. Celui-ci est purifié par recristallisations dans l'alcool ou l'éther acétique.

On peut encore préparer les alcoylglucosides en saponifiant par la soude ou l'eau de baryte, à froid, les tétracétylalcoylglucosides obtenus eux-mêmes en traitant un acétohalogénoglucose, l'acétobromoglucose, par l'alcool correspondant et du carbonate d'argent. Ainsi, on peut obtenir l'éthyl-*d*-glucoside β en traitant par un alcali le tétracétyléthylglucoside β préparé préalablement par agitation, avec du carbonate d'argent en excès, d'une solution de β-acétobromoglucose dans l'alcool éthylique.

L'emploi des acétohalogénoses et, plus particulièrement, de l'acétobromoglucose, a conduit à des résultats d'une fécondité incomparable qui se sont traduits par de très nombreuses synthèses de glucosides dont quelques-uns existent à l'état naturel. Je citerai, par exemple, la synthèse de la linamarine ou phaséolunatine, réalisée par Em. Fischer et G. Anger (1). La linamarine découverte par Jorissen et Hairs (2) dans les plantules de lin et retrouvée plus tard dans le haricot de Java, *Phaseolus lunatus*, donne par hydrolyse du glucose-*d*, de l'acétone et de l'acide cyanhydrique; c'est donc un glucoside de l'acétonecyanhydrine, de formule $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}O\text{-}C^6H^{11}O^5\\CN\end{matrix}$. Sa synthèse a été réalisée de la façon suivante : on agite avec de l'oxyde d'argent un mélange d'acétobromoglucose et d'α-oxyisobutyrate d'éthyle; il se forme ainsi le tétracétylglucosido-α-oxyisobutyrate d'éthyle, qui, par l'action de l'ammoniaque, est transformé en α-oxyisobutyramide glucoside $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}O\text{-}C^6H^{11}O^5\\CO\text{-}NH^2\end{matrix}$. Ce composé, par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, est changé en dérivé tétracétylé; celui-ci, par déshydratation au moyen de l'oxychlorure de phosphore donne la tétracétyllinamarine. Cette dernière dissoute dans l'alcool méthylique et traitée à 0° par une solution d'ammoniac dans l'alcool méthylique est transformée en linamarine.

Em. Fischer et G. Anger ont réalisé aussi la synthèse d'un glucoside du cellobiose ou cellose, hexobiose qui donne à l'hydrolyse deux molécules de glucose; ils ont préparé ainsi le glycolo-

(1) *D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 654.
(2) *Bull. Acad. roy. de Belgique*, (3), 1891, t. 21, p. 529.

nitrilecelloside en passant successivement par les composés suivants : heptacétylcellosidoglycolate d'éthyle, cellosidoglycolamide, heptacétylcellosidoglycolamide, heptacétylcellosidoglyconitrile.

Fischer et Bergmann (1) avaient préparé par des méthodes analogues, en partant du phénylglycolate d'éthyle, l'amygdonitrile-glucoside ou prunasine, la sambunigrine, et la prulaurasine dont nous verrons plus tard les relations mutuelles.

Les phénolglucosides s'obtiennent par l'action des phénolates alcalins sur les acétohalogénoglucoses (méthode de Michaël); mais on n'obtient ainsi que les isomères β, les phénolglucosides α étant isomérisés au cours de la réaction qui se passe en milieu alcalin.

Synthèses par l'acide chlorhydrique. — E. Fischer (2) a imaginé une méthode très simple qui consiste à déterminer l'union des produits destinés à constituer le glucoside soit à froid en liqueur saturée d'acide chlorhydrique gazeux, soit à chaud, en présence de quantités très faibles de cet acide (0,2 à 1 0/0).

S'agit-il, par exemple, de préparer les méthyl-*d*-glucosides, on dissout du glucose dans cinq fois son poids d'alcool méthylique absolu contenant 0,25 de HCl 0/0, et on chauffe pendant 50 heures en tube scellé à 100° ; à ce moment, la combinaison est complète et le mélange ne réduit plus la liqueur cupro-potassique :

$$C^6H^{12}O^6 + CH^3.OH = C^6H^{11}O^6.CH^3 + H^2O$$

On peut ainsi condenser de nombreux sucres, glucose, mannose, galactose, glucoheptose, etc., etc., avec les alcools, les mercaptans, les cétones, les phénols plurivalents, et aussi avec des oxyacides comme l'acide lactique. Les monophénols ne réagissent pas.

Avec les alcools, la réaction se passe la plupart du temps entre une molécule de sucre et une molécule d'alcool, suivant l'équation écrite ci-dessus et il se forme ainsi *au moins* (3) deux combinaisons stéréoisomères α et β, méthylglucosides α et β par exemple.

Dans ses premières recherches sur ce sujet, E. Fischer a supposé que, à l'origine de la réaction, deux molécules d'alcool entraient en réaction avec une molécule de sucre, avec élimination d'une seule molécule d'eau et qu'il se formait des combinaisons qui ne devaient pas être considérées comme de vrais glucosides,

(1) *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1047.
(2) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2400; 1895, t. **28**, p. 1145.
(3) Nous verrons plus loin, en effet, que la réaction est plus complexe.

mais rangées parmi les acétals, telle le glucosediméthylacétal :

$$C^6H^{12}O^6 + 2CH^3.OH = C^6H^{12}O^5 \begin{cases} O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases} + H^2O$$

Au cours même de la réaction qui l'a formé, en présence d'alcool faiblement chlorhydrique, ce composé serait lui-même transformé dans les deux dérivés monoalcooliques α et β, qui sont les vrais glucosides.

Ces acétals n'avaient pu être obtenus à l'état cristallisé et pur et sous un état qui en permît l'analyse; en particulier, le glucosediméthylacétal se présentait sous forme d'un sirop incolore, de saveur douce, très soluble dans l'eau et l'alcool, assez difficilement soluble dans l'acétone et l'éther acétique, extraordinairement facile à hydrolyser par les acides minéraux étendus.

Dans des recherches postérieures, E. Fischer, après avoir reconnu qu'il se forme en réalité, dans la réaction, d'autres glucosides que les isomères α et β, est beaucoup moins affirmatif sur la présence des acétals dans les produits de cette dernière; ils s'y trouveraient en tout cas en bien moins grande proportion qu'il ne l'avait présumé tout d'abord et n'y joueraient pas le rôle prépondérant qu'il leur avait attribué à l'origine.

Ce simple exemple de l'action de l'alcool méthylique chlorhydrique sur le glucose nous fait entrevoir la complexité des produits à la formation desquels conduit la méthode de Fischer qui, en pratique, ne permet d'isoler, à l'état pur, le composé cherché que dans des cas tout à fait restreints.

La condensation des sucres avec les mercaptans se fait autrement qu'avec les alcools, car dans des conditions de réaction d'ailleurs analogues, on n'obtient précisément ici que des dérivés bisubstitués que Fischer a appelés des *mercaptals*. Tel est le glucose-éthylmercaptal produit d'après l'équation :

$$CH^2OH.(CHOH)^4.CHO + 2C^2H^5.HS$$
$$= CH^2OH.(CHOH)^4.CH \begin{cases} SC^2H^5 \\ SC^2H^5 \end{cases} + H^2O$$

Ce mercaptal a été obtenu à l'état cristallisé; il possède une saveur amère; il fond à 127-128° et possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -29°,8$.

Quant à l'acétone, suivant les sucres employés, on obtient tantôt des combinaisons de une seule molécule de sucre avec une seule molécule d'acétone, tel l'acétonerhamnoside, $C^9H^{16}O^5$, tantôt des combinaisons d'une molécule de sucre avec deux molé-

cules d'acétone, comme l'arabinosediacétone $C^{11}H^{18}O^5$, la glucosediacétone et la fructosediacétone, $C^{12}H^{20}O^6$.

L'emploi de l'acide chlorhydrique concentré donne de très mauvais résultats avec les sucres facilement destructibles, en particulier avec les sucres cétoniques, l'emploi de l'acide chlorhydrique dilué permettant seul de préparer des cétosides, sorbosides et fructosides par exemple; d'autre part, l'élimination ultérieure de grandes quantités d'acide est très pénible. Cependant, on doit employer l'acide concentré dans la préparation des glucosides des alcools riches en carbone comme l'alcool amylique et l'alcool benzylique, car la faible solubilité du sucre dans ces alcools est une circonstance défavorable pour la réaction. Il peut arriver d'ailleurs que le sucre soit complètement insoluble dans l'alcool mis en expérience; on utilisera alors non pas le sucre lui-même, mais son dérivé pentacétylé; celui-ci sous l'influence de l'acide perd ses groupes acétyles et on obtient finalement l'alcoylglucoside. On peut aussi utiliser les acétochloroglucoses, à la place des pentacétylglucoses.

Préparation des glucosides α à partir des glucosides β. — La méthode à l'acide chlorhydrique, qu'on emploie l'acide concentré ou l'acide dilué, conduit, nous l'avons vu, à un mélange de glucosides α et de glucosides β; ces derniers ne peuvent être obtenus qu'avec de très mauvais rendements et ils sont même parfois produits en si faible proportion que leur isolement devient pratiquement impossible; ainsi la méthode ne permet d'obtenir qu'un seul méthyl-*d*-mannoside, le méthyl-*d*-mannoside α. Ces faits s'expliquent par l'action isomérisante de l'acide chlorhydrique qui tend à transformer les glucosides β en glucosides α; ils ont été mis à profit par divers auteurs (1) pour obtenir ces derniers à partir des premiers.

Préparation des glucosides simples à partir des glucosides supérieurs. — En soumettant des glucosides supérieurs à l'alcoolyse (2), par action de l'acide chlorhydrique à 2 0/0 dans un alcool, on obtient un glucoside plus simple. Ainsi, l'amygdaline traitée par de l'alcool méthylique contenant 2 de HCl 0/0, donne de l'aldéhyde benzoïque, un peu d'acide cyanhydrique, de l'acide phénylglycolique, mais aussi du méthylglucoside β. La salicine donne de même du méthylglucoside β et de la salirétine.

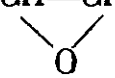
(1) A. van Ekenstein, *R. tr. ch. P.-B.*, 1894, t. 13, p. 183; Em. Bourquelot et M. Bridel, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. 6, p. 15; Em. Bourquelot et H. Hérissey, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. 6, p. 389.

(2) A. Haller, *Hommage à Louis Olivier*, p. 326.

E. Fischer (1) avait ainsi obtenu les méthylglucosides en chauffant l'éthylglucoside avec de l'alcool méthylique chlorhydrique.

Synthèses avec le sulfate de méthyle. — Maquenne (2), a obtenu le méthyl-*d*-glucoside β, avec un rendement de 20 0/0, en faisant agir le sulfate de méthyle sur le glucose, en solution dans l'eau, en présence de lessive de potasse qui est ajoutée graduellement, de manière à maintenir la réaction alcaline pendant tout le temps de la réaction ; celle-ci dure moins d'une heure. Dans aucun cas, on n'observe la formation de glucoside α, ce qui montre que seul le glucose β est ainsi apte à se méthyler à la température ordinaire, dans les conditions de l'expérience.

Synthèse de l'éthylglycoloside. — En faisant agir l'acide perbenzoïque sur une solution refroidie d'éther éthyl-vinylique dans l'éther anhydre, M. Bergmann et A. Miekeley (3) ont préparé un des glucosides les plus simples qui puissent exister, l'éthyglycoloside, C^2H^5-O-CH—CH^2, qui correspond à un monose, terme



inférieur du groupe des sucres, l'aldéhyde glycolique, CHO-CH^2OH. Comme il s'agit d'un composé ne présentant que deux atomes de carbone, la liaison oxydique doit fatalement donner au glucoside une structure d'oxyde d'éthylène ; aussi le corps obtenu présente-t-il un certain intérêt à cause des comparaisons auxquelles il peut se prêter avec les sucres auxquels on attribue une même structure, tel le fructose contenu dans la molécule du saccharose ou de l'inuline.

Procédés divers d'obtention des glucosides artificiels. — Un grand nombre de glucosides artificiels peuvent être obtenus, à partir de composés qui sont déjà des glucosides, par oxydation, réduction, condensation avec d'autres composés, etc., etc. Ainsi, l'hélicine, glucoside de l'aldéhyde salicylique, a été obtenue par Piria (1852) en oxydant la salicine, glucoside de la saligénine ou alcool salicylique, par l'acide azotique nitreux. Condensée avec l'aldéhyde acétique, en solution faiblement alcaline, l'hélicine peut à son tour fournir le glucoside de l'aldéhyde orthocoumarique ; ce dernier, hydrogéné par l'amalgame de sodium, en milieu aqueux, se transforme en glucoside de l'alcool orthocoumarique (4). En réalité, il ne s'agit plus là de véritables synthèses glucosi-

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1145.
(2) *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 469.
(3) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2150.
(4) Tiemann et Kees, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 1955 et 3481.

diques, dans le sens strict du mot, puisque les réactions mises en jeu ne portent en aucune façon sur la liaison qui unit le sucre avec l'aglycone.

EXTRACTION DES GLUCOSIDES NATURELS

Les propriétés des glucosides naturels étant essentiellement variables de l'un à l'autre, on conçoit qu'il n'existe pas de procédés uniformes permettant de les extraire des tissus végétaux ou animaux qui les contiennent. Nous allons indiquer quelques types des méthodes employées, lesquelles d'ailleurs peuvent être classées en deux grands groupes. Dans les méthodes du premier groupe, le glucoside est extrait au moyen de dissolvants neutres, eau, alcool, éther acétique, acétone, etc., soit directement, soit après des traitements spéciaux destinés à débarrasser les liqueurs qui le contiennent des éléments étrangers pouvant entraver son extraction à l'état de pureté; dans les méthodes du deuxième groupe, le glucoside est engagé dans une combinaison insoluble, convenablement choisie et facile à obtenir à un état de pureté relativement satisfaisant; cette combinaison est ensuite décomposée, par un traitement chimique approprié, permettant d'obtenir le glucoside. Nous dirons aussi quelques mots d'une méthode pour ainsi dire intermédiaire, qui consiste à précipiter le glucoside de ses dissolvants par addition de sels neutres.

Extraction des glucosides naturels au moyen des dissolvants neutres. — Un des exemples les plus simples de cette méthode d'extraction est la préparation de l'amygdaline, découverte dans les amandes amères par Robiquet et Boutron-Charlard (1830) et dont le mode d'obtention a été perfectionné par F. Wöhler et J. Liebig (1837). Les amandes amères débarrassées le plus possible d'huile par une forte expression sont traitées à deux reprises, à l'ébullition, par le double de leur poids d'alcool à 95°; on exprime, on passe à travers une toile et on attend que le liquide trouble ait laissé déposer un peu d'huile ; on sépare cette dernière. La liqueur filtrée, limpide, abandonnée à elle-même, laisse déjà lentement cristalliser de l'amygdaline. Les eaux-mères distillées à un petit volume et additionnées d'un demi-volume d'éther laissent précipiter toute l'amygdaline qu'elles contiennent; celle-ci est recristallisée dans l'alcool bouillant.

Les glucosides des Convolvulacées, qui sont insolubles dans l'eau, s'obtiennent ainsi avec le seul concours des dissolvants neutres. Ainsi on prépare la scammonine (ou jalapine) en faisant

macérer la racine sèche de scammonée pulvérisée pendant plusieurs jours dans de l'alcool à 90°. Les liqueurs alcooliques concentrées sont versées dans une grande quantité d'eau froide qui précipite le glucoside. On lave ce dernier à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres au tournesol. On purifie ensuite le produit en le dissolvant dans un peu d'alcool à 90°, décolorant au noir, précipitant de nouveau par l'eau, renouvelant les lavages à l'eau bouillante et séchant ensuite à l'étuve. Enfin, la scammonine sèche est lavée à l'éther de pétrole pour la débarrasser de quelques matières grasses entraînées (1).

La convolvuline peut s'obtenir de la racine de jalap par un procédé analogue. En outre, dans ce cas, la plupart des auteurs recommandent d'épuiser préalablement cette racine par l'eau, qui ne dissout pas le glucoside et qui entraine un grand nombre de principes solubles qui seraient susceptibles de souiller ce dernier au cours de son extraction.

Il est souvent nécessaire, pour obtenir un glucoside végétal à l'état de pureté, de purifier les liqueurs extractives qui le contiennent, en les débarrassant, au moyen de précipitants convenables, des matières accessoires qui empêcheraient la cristallisation du principe à extraire. On emploie le plus souvent, dans ce but, l'acétate ou le sous-acétate de plomb, lorsque ces composés ne sont pas eux-mêmes susceptibles de donner une combinaison insoluble avec le glucoside envisagé. Pour préparer, par exemple, l'arbutine, on fait un décocté aqueux de feuilles d'*Uva ursi* et on ajoute à ce dernier de l'acétate de plomb. La liqueur, séparée du précipité plombique, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré qui enlève l'excès de plomb, puis filtrée. Le liquide filtré, en dehors de l'arbutine, contient, entre autres produits, une petite quantité de sucre qui est susceptible de fermenter par la levure de bière, cette dernière n'exerçant d'ailleurs aucune action sur l'arbutine présente. Quoi qu'il en soit, la liqueur, soumise ou non à la fermentation alcoolique, est évaporée en consistance sirop.

Après plusieurs jours, il se sépare des cristaux d'arbutine et finalement toute la masse se prend en une bouillie cristalline qu'on exprime et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante, en présence de noir animal.

Lorsque le glucoside est accompagné dans la plante d'une forte proportion de sucre, glucose ou saccharose par exemple, et qu'il

(1) P. Requier, *Journ. de Ph. et de Ch.* (5), 1904, t. **20**, p. 148.

possède en même temps, vis-à-vis des divers dissolvants, des coefficients de solubilité voisins de ceux de ces derniers, il est absolument indispensable, comme Liebig et Wöhler l'avaient déjà proposé en perfectionnant la préparation de l'amygdaline, de détruire le sucre, qui viendrait souiller le glucoside au cours de la cristallisation. Tel est le cas qui se présente dans l'extraction de l'aucubine de la graine d'*Aucuba japonica*, qui la contient, mélangée à une proportion bien supérieure de saccharose.

Pour préparer l'aucubine, les graines fraîches d'Aucuba sont séparées du péricarpe, puis découpées immédiatement dans de l'alcool à 90° bouillant. Après avoir fait bouillir à reflux pendant environ 45 minutes, on sépare le liquide alcoolique et on le distille, en présence d'une petite quantité de carbonate de calcium, de manière à éviter toute hydrolyse du glucoside, du fait de la légère acidité de la liqueur, surtout lorsque celle-ci est devenue complètement aqueuse. L'alcool étant éliminé, le liquide restant est filtré, puis étendu d'eau distillée, de façon à ne pas renfermer plus de 12 à 14 gr. de saccharose pour 100 cc. On l'additionne alors de levure haute et on laisse la fermentation se continuer pendant 4 à 5 jours à la température du laboratoire, ce qui conduit à la disparition complète ou presque complète du sucre. A ce moment, on ajoute un peu de carbonate de calcium, on porte à l'ébullition; on laisse refroidir et on filtre. Après traitement par le noir animal, on évapore à sec sous pression réduite et on reprend le résidu, à l'ébullition à reflux, par une quantité convenable d'alcool à 95° qui, filtré après refroidissement, ne tarde pas à laisse déposer l'aucubine à l'état cristallisé. On obtient le glucoside très pur en le faisant recristalliser une première fois dans l'eau et une deuxième fois dans l'alcool à 80° (1).

Extraction des glucosides en les engageant dans une combinaison insoluble. — Suivant la nature et les propriétés du glucoside à extraire, la combinaison insoluble dans laquelle on engage ce dernier peut être de nature très variable; le plus souvent, on utilise les combinaisons susceptibles de se produire avec l'oxyde de plomb ou avec le tanin.

Mais avant de donner un exemple de cette méthode, il nous faut parler d'une autre, à laquelle nous avons fait allusion plus haut, intermédiaire entre celle-ci et les méthodes aux dissolvants neutres qui viennent d'être exposées.

On a vu précédemment qu'il était facile, par précipitation au

(1) Em. Bourquelot et H. Herissey, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1905, t. 4.

moyen de l'éther, dans lequel l'amygdaline est insoluble, d'extraire la totalité de ce glucoside contenu dans une solution alcoolique. Mais certains glucosides peuvent être ainsi précipités de leurs dissolutions, non plus par un liquide dans lequel ils seraient insolubles, mais bien par un sel neutre convenablement choisi, comme le chlorure de sodium, le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium. Il se passe là un phénomène analogue à celui qu'on observe dans la précipitation de certaines matières albuminoïdes par les mêmes composés, et cette propriété peut être mise à profit pour l'extraction de certains glucosides.

Ainsi, C. Tanret (1) prépare la vincétoxine en traitant par l'eau froide la poudre grossière de dompte-venin, *Vincetoxicum officinale*, préalablement mélangée d'un léger lait de chaux; les liqueurs sont saturées de chlorure de sodium et le précipité qui se forme est recueilli, lavé à l'eau salée, séché et repris par le chloroforme. La solution chloroformique est distillée après traitement par le noir animal; on dissout le résidu dans l'alcool, on ajoute de l'éther tant que la liqueur précipite, puis on agite le tout avec son demi-volume d'eau. Les deux couches de liquide étant séparées, l'inférieure évaporée à siccité donne la vincétoxine *soluble* dans l'eau. Quant à la solution éthérée, on l'agite avec de l'eau légèrement alcaline, qui en enlève un acide résineux, puis avec de l'acide sulfurique étendu qui s'empare d'un peu d'alcaloïde. Après une nouvelle neutralisation, on distille et on dessèche le résidu à 100°. Il constitue la vincétoxine *insoluble* dans l'eau.

Le glucoside est susceptible, en effet, de se présenter à l'état soluble ou à l'état insoluble, sans que ses autres propriétés et sa composition en soient d'ailleurs modifiées.

C. Tanret (2) prépare la picéïne en engageant d'abord le glucoside dans une combinaison plombique, qu'il décompose ensuite par l'acide sulfurique. Des ramilles de sapin épicéa finement hachées sont traitées par de l'eau bouillante additionnée de bicarbonate de soude, à raison de 5 grammes par kilogramme de ramilles. Après quelques instants d'ébullition et une macération de 24 heures, on précipite la liqueur successivement par l'extrait de Saturne et l'acétate de plomb ammoniacal, en ne gardant que le dernier précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique ; puis, après filtration et neutralisation exacte par la magnésie, on évapore en consistance de sirop clair. On dissout dans celui-ci encore

(1) *C. R.*, 1885, t. **100**, p. 277.
(2) *C. R.*, 1894, t. **119**, p. 80.

chaud le tiers de son poids de sulfate de magnésie; puis on l'épuise avec de l'éther acétique.

Quand ce dernier, chargé de glucoside, s'est éclairci, soit par un repos suffisant, soit à la suite d'une forte agitation avec du bicarbonate de soude, on le distille, on reprend le résidu par de l'alcool, on l'évapore de nouveau à siccité pour chasser complètement l'éther, puis on le dissout, ou simplement même on le délaie, suivant le cas, dans son poids d'alcool absolu chaud.

La liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse pâteuse qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool absolu. Celui-ci entraîne en solution un ou plusieurs glucosides amorphes. Quant au résidu laissé par l'alcool, on le redissout dans l'alcool absolu bouillant ou dans l'eau bouillante; par refroidissement la solution abandonne une superbe cristallisation de picéïne.

La taxicatine, glucoside de l'if, a été également extraite après avoir été préalablement engagée dans une combinaison plombique ammoniacale, qui a été ensuite décomposée par l'acide sulfurique (1).

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GLUCOSIDES.

Les glucosides naturels n'ont guère de propriétés communes permettant une description d'ensemble; beaucoup sont cristallisés, mais il en est aussi un grand nombre qui, jusqu'à présent, n'ont pu être obtenus qu'à l'état amorphe. Ils sont généralement incolores; quelques-uns, toutefois, ont des colorations tout à fait spécifiques, le jaune étant d'ailleurs la couleur dominante chez les glucosides colorés. Leurs différents caractères de solubilité sont, aussi, essentiellement variables de l'un à l'autre, les uns, par exemple, étant facilement solubles dans l'eau, les autres y étant totalement insolubles et, par contre, facilement solubles dans les solvants organiques, comme l'éther, l'alcool, le benzol. Ils sont actifs sur la lumière polarisée et généralement lévogyres. Les glucosides naturels possèdent le plus souvent une saveur amère. Beaucoup d'entre eux ont une action spécifique, parfois très énergique, sur l'organisme animal; tel est le cas des glucosides de la digitale, du muguet, des *Strophanthus*, utilisés comme médicaments cardiaques; certains glucosides sont purgatifs, tels ceux des Convolvulacées.

Au point de vue des propriétés générales, le groupe des glucosides artificiels est plus homogène. Ces glucosides, dont un grand

(1) C. Lefebvre, *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1907, t. **26**, p. 241.

nombre a été obtenu à l'état cristallisé, peuvent cependant être amorphes ou même sirupeux; ils sont en général solubles dans l'eau, à moins de contenir des aglycones très riches en carbone. Ils sont incolores et d'une saveur très variable, sucrée ou amère. Ils sont actifs sur la lumière polarisée. Leurs solutions aqueuses sont neutres aux réactifs; seules, les combinaisons des sucres avec les oxyacides présentent un caractère acide, à cause d'un groupement carboxylique libre. Comme la grande majorité des glucosides naturels, ils ne réduisent généralement pas la liqueur cupro-potassique et ne réagissent pas avec la phénylhydrazine.

Pour ce qui est de leur dédoublement en leurs composés constituants, les glucosides artificiels, comme on le verra plus loin, se comportent d'une façon absolument comparable à celle des glucosides naturels.

CONSTITUTION CHIMIQUE DES GLUCOSIDES.

Le fait capital de la disparition du pouvoir réducteur dans les glucosides indique bien que le « groupe réducteur » du sucre qui entre en combinaison est intéressé, puisque le composé final ne possède plus de propriétés réductrices (1) et ne fournit plus de combinaisons avec la phénylhydrazine.

Le sucre a perdu sa nature aldéhydique.

E. Fischer (2) a été ainsi amené à concevoir, pour les glucosides d'alcools en particulier, que la liaison du sucre avec le groupement réducteur doit être analogue à celle qui est réalisée dans la formation des acétals. Mais comme ici, il n'y a fixation que d'une seule molécule d'alcool, une molécule d'eau étant cependant éliminée, il fallait admettre qu'un groupe alcoolique CHOH de la molécule sucrée prend part aussi à la réaction. On savait d'autre part que le groupement -CO-CHOH- confère aux composés qui le renferme quelques réactions caractéristiques des sucres, telles que la facile attaque par les alcalis et par les oxydants alcalins ou la transformation en osazones; on pouvait présumer de là que l'oxhydrile contenu dans ce groupement pourrait peut être aussi participer à la formation de glucosides. Fischer a étudié à ce point de vue deux cétones qui ne contiennent que ce groupement alcoolique, le benzoylcarbinol C^6H^5-CO-CH^2OH, et la benzoïne C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^5. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique

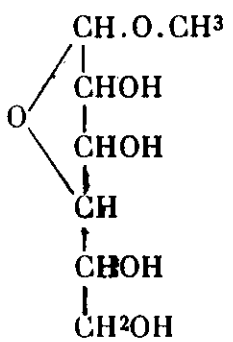
(1) Le pouvoir réducteur observé chez quelques rares glucosides peut être apporté par la partie aglyconique de la molécule.

(2) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2403.

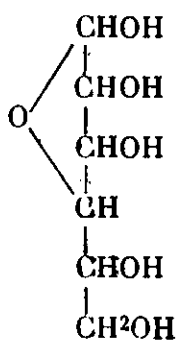
alcoolique ou aqueux, le premier de ces composés subit des transformations complexes sans intérêt pour la question posée ; quant à la benzoïne, elle est facilement alcoylée, mais les composés ainsi produits se comportent encore comme des cétones et sont tout autrement constitués que les glucosides.

Le groupement atomique -CO-CHOH- ne paraît donc pas suffire à la formation de glucosides. S'il est nécessaire qu'un autre oxhydrile de la molécule sucrée doive intervenir dans ce but, il est de toute vraisemblance que ce doit être celui qui se trouve en position γ, par rapport au groupe aldéhydique.

Aussi Fischer s'est-il cru autorisé à attribuer au méthylglucoside, par exemple, la formule de constitution suivante qui correspond exactement à la formule oxydique proposée depuis longtemps par Tollens (1) pour le glucose :

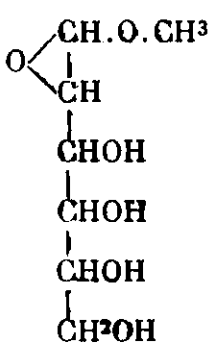


Méthylglucoside (d'après Fischer).

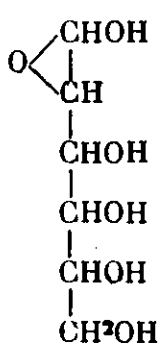


Glucose (d'après Tollens).

La formule de Fischer, qui peut aussi bien s'appliquer aux glucosides de phénols, a été à peu près universellement admise. Marchlewski (2), s'appuyant sur ce fait que les glucosides ne réagissent plus avec la phénylhydrazine, avait cependant proposé une autre formule correspondant à la formule attribuée au glucose par Skraup (3) :



Méthylglucoside (d'après Marchlewski).

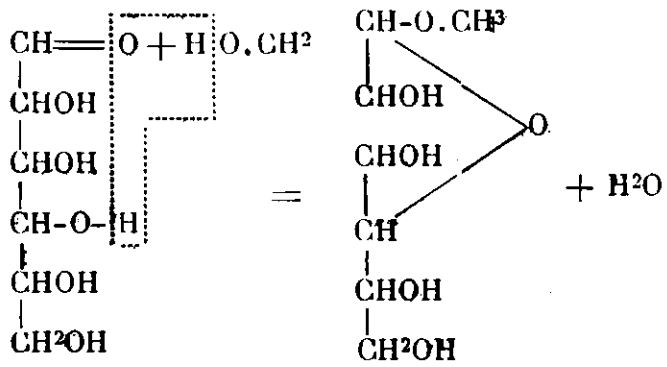


Glucose (d'après Skraup).

(1) *D. ch. G.*, 1883. t. **16**, p. 921.
(2) *Journ. chem. Soc.*, 1893, t. **63**, p. 1137.
(3) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1622.

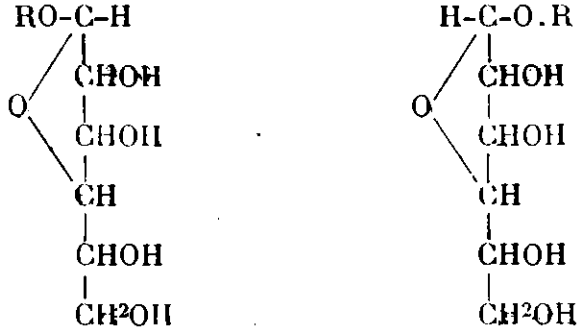
Il alléguait que, lors de la formation des hydrazones et des osazones des sucres, la fixation des deux atomes de phénylhydrazine se faisant sur le premier et le deuxième atome de carbone de la chaîne normale du sucre, on ne pouvait admettre la formule de Fischer qui laisse supposer que les glucosides peuvent encore fixer au moins un reste de phénylhydrazine. En réalité cet argument n'est nullement décisif, car on sait que la fixation, sur une molécule d'un sucre quelconque, du deuxième reste de phénylhydrazine ne se fait pas par simple élimination d'eau, mais s'accompagne d'un processus d'oxydation conditionné par la formation préalable de l'hydrazone sur le groupe aldéhydique terminal.

La formule de Fischer n'est donc pas en contradiction avec les faits observés et, si l'on veut faire ressortir la fonction aldéhydique du glucose, la formule de formation d'un glucoside d'alcool ou de phénol s'écrira comme le suivant, qui s'applique spécialement à la formation d'un méthylglucoside :



La formule de Fischer conduit à admettre pour un même sucre la formation de deux dérivés stéréoisomériques et c'est, en fait, ce que l'expérience confirme.

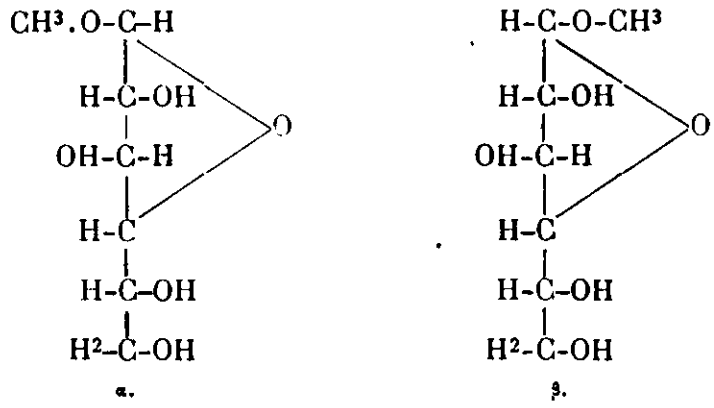
Les glucosides stéréoisomériques dérivés des hexoses, par exemple, posséderont ainsi la constitution suivante :



Dérivé α. Dérivé β.

Ces glucosides stéréoisomériques se distinguent les uns des autres par leur point de fusion, leur solubilité dans les divers dissolvants, leur pouvoir rotatoire, leur résistance à l'hydrolyse par les acides et, spécialement, leur façon différente de se comporter vis-à-vis d'un même ferment soluble.

Ces deux variétés de glucosides correspondent à des états isomériques différents du sucre qui entre dans leur composition. Prenons comme exemple le méthyl-*d*-glucoside α et le méthyl-*d*-glucoside β :



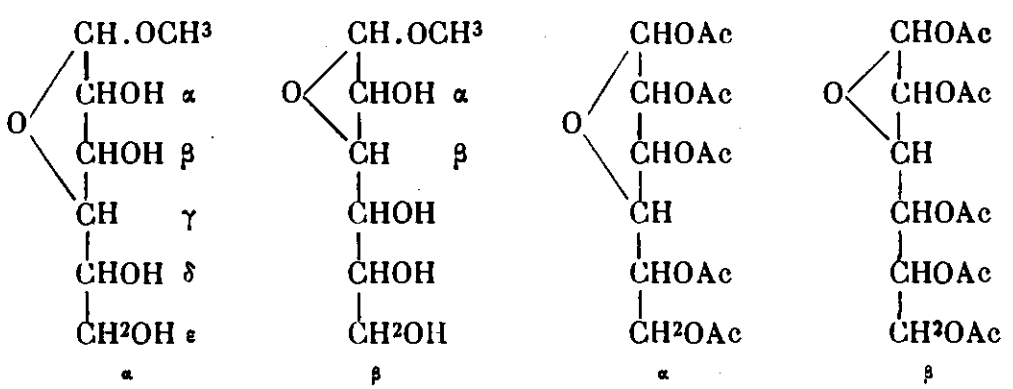
D'après les premières recherches de C. Tanret (1896) (1), le *d*-glucose était supposé exister sous trois états isomériques qui avaient été désignés par les lettres α, β, γ, chacun d'entre eux étant caractérisé par un pouvoir rotatoire différent : le glucose-α dissous dans l'eau possède un pouvoir rotatoire immédiat : $[\alpha]_D = +110°$, qui décroit rapidement à chaud ou par addition d'ammoniaque ou de potasse étendue et devient alors constant, soit $[\alpha]_D = +52°,5$ (glucose β) pour une solution au dixième. Le glucose γ possède un pouvoir rotatoire immédiat : $[\alpha]_D = +19°$ et ce pouvoir rotatoire s'élève peu à peu pour atteindre de même +52°,5. Déjà E. F. Armstrong (2), s'était demandé si la forme du glucose considérée comme stable était bien une modification véritable et si elle ne correspondait pas à un mélange des deux stéréoisomères α et γ, mélange arrivé à un état d'équilibre. Armstrong avait été amené à une telle conception en s'appuyant sur des observations faites au cours du dédoublement des méthyl-*d*-glucosides α et β et il concluait que l'hydrolyse du méthylglucoside α donne du glucose α et celle du méthylglucoside β du glucose γ, le glucose arrivé à son pouvoir rotatoire stable (glucose

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. **13**, p. 337; (3), 1896, t. **15**, p. 195.
(2) *Journ. chem. Soc.*, 1908, t. **83**, p. 1305.

β de Tanret) n'étant qu'un mélange de deux stéréoisomères (glucoses α et γ de Tanret.

C. Tanret (1), en 1905, reprit l'étude de cette question et s'appuyant sur des expériences décisives, il conclut qu'une solution de *d*-glucose dont le pouvoir rotatoire est devenu stable contient, en effet, un mélange de sucres α et γ. Il en est de même avec le galactose et le lactose et, vraisemblablement aussi, avec tous les sucres à multirotation, qui sont aussi, d'ailleurs, des sucres réducteurs. L'ancienne forme β des sucres étant constituée en réalité, en solution, par un mélange en équilibre des modifications α et γ, C. Tanret convient d'attribuer la lettre β qui le désignait à cette dernière forme γ; le glucose γ devenait donc le glucose β. Ainsi, aux deux glucoses α et β correspondaient respectivement les deux méthylglucosides α et β ; il n'y avait plus ainsi de confusion possible entre les deux séries de dérivés stéréoisomériques du glucose.

Cependant, en 1914, J. U. Nef (2) a émis l'opinion que les deux méthylglucosides étudiés jusqu'à présent, désignés par les lettres α et β, ainsi que les pentacétylglucoses correspondants, ne seraient pas des stéréoisomères, mais des isomères de structure. Seuls les dérivés α contiendraient un noyau oxydique en γ, et il y aurait lieu de présumer que les combinaisons β auraient un noyau oxydique en β, comme l'expriment les quatre formules suivantes :



Les formules de Nef n'ont pas été acceptées par E. Fischer (3) qui a fait ressortir qu'elles étaient en contradiction avec un certain nombre de faits d'expérience. Ainsi, entre autres observations, Purdie et Irvine ont montré qu'il existe deux pentaméthylglucoses

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 337.
(2) *Ann. der Chem.*, 1914, **403**, p. 331.
(3) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1980.

ou mieux deux tétraméthyl-méthylglucosides qui, par leurs pouvoirs rotatoires, leur plus ou moins grande facilité d'hydrolyse et leur façon de se comporter vis-à-vis des ferments se différencient, comme le font entre eux les méthylglucosides α et β. Par hydrolyse, ils donnent le même tétraméthylglucose (1) qui, comme le glucose, possède la multirotation et qui, par méthylation, aussi bien par l'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique que par l'oxyde d'argent et l'iodure de méthyle, redonne les deux pentaméthylglucoses. D'après les formules proposées par Nef pour les dérivés α et β, ces transformations ne pourraient s'opérer que par suite d'un chassé-croisé tout à fait inadmissible des groupes méthyles entre les positions β et γ.

E. Fischer conclut donc qu'il n'y a aucune raison d'abandonner les formules qu'il a anciennement établies et qui sont si bien en accord avec tout ce qu'on sait sur les glucosides, sur les pentacétates du glucose et sur les acéto-halogénoglucoses. Le travail de Nef a eu, d'ailleurs, pour résultat de lui faire reprendre des recherches qui l'ont conduit à la découverte d'un nouveau méthylglucoside, différent des méthylglucosides α et β envisagés jusque-là. E. Fischer n'avait d'ailleurs jamais contesté la possibilité de l'existence de composés glucosidiques différents de ces derniers; il s'était même efforcé, en vain, d'en obtenir avant les présentes recherches.

Le nouveau méthylglucoside se forme au cours de la réaction générale de glucosidification des sucres par les alcools au moyen de l'acide chlorhydrique, réaction qui nous a déjà fourni les glucosides α et β. Voici les conditions spéciales qui ont été réalisées en vue de l'obtention du nouveau méthylglucoside : 20 gr. de glucose α sec, pulvérisé, sont agités avec 400 gr. d'alcool méthylique sec, contenant 1 0/0 de gaz chlorhydrique, à la température du laboratoire. Si la poudre est bien fine la solution est complète en deux heures et demie. Après 15 heures, la solution est agitée avec un excès de carbonate d'argent et le filtrat est évaporé dans le vide au-dessous de 40° jusqu'en consistance sirupeuse. Le résidu est épuisé, par agitation avec de

(1) Les dérivés méthylés des sucres, du genre du tétraméthylglucose, ne doivent pas être assimilés à des glucosides; dans ces derniers, le radical méthyle est lié au groupement réducteur de la molécule sucrée, dont il peut être facilement libéré par hydrolyse; au contraire, les sucres méthylés sont très stables, ils peuvent d'ailleurs, comme les sucres eux-mêmes, fournir de véritables glucosides, tels les tétraméthyl-méthylglucosides qui viennent d'être mentionnés.

l'éther acétique, à cinq reprises, en employant chaque fois 200 cc. de dissolvant. Après évaporation dans le vide des liqueurs d'épuisement, on procède sur le résidu à une extraction analogue à la précédente. Les dernières liqueurs ainsi obtenues étant évaporées, il reste un sirop clair qu'on soumet à la distillation à la température de 200-215° dans le vide profond ($0^{mm},2$); le rendement est de 30 0/0. Le produit se présente sous forme d'un sirop épais ne coulant qu'à chaud, d'une saveur un peu amère; il est faiblement lévogyre, on a trouvé, dans deux opérations différentes : $[\alpha]_D^{18} = -3°,64$ et $-1°,47$.

Les déterminations analytiques montrent qu'il s'agit bien d'une nouvelle combinaison du glucose avec l'alcool méthylique, de composition $C^7H^{14}O^6$. C'est un vrai glucoside. Fischer l'a nommé provisoirement méthylglucoside γ en faisant remarquer que les lettes α, β et γ n'expriment rien sur la structure des combinaisons envisagées, mais représentent seulement la vieille manière de différencier les isomères glucosidiques. Il y a lieu, à ce sujet, de veiller à ce qu'il ne s'établisse aucune confusion qui pourrait résulter de ce que Nef a proposé de désigner le méthyl-glucoside α de Fischer sous le nom de méthyl-glucoside γ, sous prétexte qu'il possède un noyau oxygéné en γ.

En nous en tenant à la nomenclature de Fischer, le nouveau méthylglucoside, glucoside γ, est aussi facilement hydrolysable par les acides que le sucre de canne et le méthylfructoside; il l'est à peine par l'émulsine et l'invertine de la levure; il est très stable vis-à-vis de l'eau, des alcalis et de la liqueur de Fehling, comme les α et β méthylglucosides. E. Fischer lui attribue la structure de ces derniers avec cette différence que l'oxygène cyclique ne se rattache pas en γ, mais peut se trouver en α, β, δ ou ε; il pense aussi qu'il a affaire, non à une individualité chimique, mais à un mélange d'isomères et, vraisemblablement, de stéréoisomères.

Le méthylglucoside γ et ses dérivés a fait l'objet de recherches étendues de d'Irvine, A. W. Fife et T. P. Hogg (1) que nous ne pouvons que signaler ici d'après lesquelles le nouveau glucoside aurait une structure oxyde d'éthylène.

Par la découverte du méthylglucoside γ de nouveaux points de vue apparaissent dans la chimie, déjà si vaste, des glucosides et des hydrates de carbone. Il va sans dire, en effet, qu'on peut s'attendre à la formation de produits semblables pour les isomères

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 324.

du glucose et, d'une façon générale, pour tous les sucres réducteurs connus.

Décomposition des glucosides par les acides et par les bases. — La plupart des glucosides ne sont pas attaqués par les alcalis dilués; tous sont hydrolysés avec production de sucre sous l'influence des acides minéraux étendus et bouillants. Pour les glucosides susceptibles de subir une transformation sous l'influence des alcalis, la réaction est différente de celle qu'on obtient avec les acides; avec ces derniers agents, eux-mêmes, les produits finalement obtenus, en dehors du sucre, peuvent être, parfois, différents suivant la nature et la concentration de l'acide employé, la température et la durée de la réaction, etc.

C'est ainsi que l'amygdaline, soumise à l'action des acides minéraux étendus et bouillants, est dédoublée en glucose-*d*, acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque, suivant l'équation :

$$C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH(CN)\text{-}C^6H^5 + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + HCN + COH.C^6H^5$$

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, elle donne du glucose, de l'acide phénylglycolique et de l'ammoniaque :

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 4\,H^2O = C^8H^8O^3 + 2\,C^6H^{12}O^6 + NH^3$$

Bouillie avec une solution étendue de potasse ou de baryte, elle fournit de l'ammoniaque et un sel de l'acide amygdalique :

$$\begin{aligned} &C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH(CN)\text{-}C^6H^5 + 2\,H^2O \\ &= NH^3 + C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH(COOH)C^6H^5 \end{aligned}$$

De même, la picéine se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et picéol; soumise, d'autre part, à l'action de l'eau de baryte à 100°, elle donne du picéol et un anhydride gauche du glucose ou lévoglucosane.

Les conditions nécessaires à l'hydrolyse des divers glucosides sont très variables d'un de ces principes à l'autre. Pour certains glucosides, il faut opérer assez longtemps, à l'ébullition, avec des acides minéraux forts, tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ; d'autres glucosides, comme l'aucubine, peuvent être dédoublés même à froid par des doses faibles d'acides organiques, tels que l'acide tartrique.

Il importe de remarquer que toutes les fois qu'on a pu déterminer avec certitude la formule de dédoublement d'un glucoside par un acide, on a reconnu que ce dédoublement s'effectuait avec fixation d'au moins une molécule d'eau; il n'y a aucune exception à cette

règle. Pour certains glucosides, deux et même un plus grand nombre de molécules d'eau peuvent entrer en réaction.

Dédoublement des glucosides par les ferments solubles. — On peut provoquer l'hydrolyse de beaucoup de glucosides non seulement au moyen des acides, mais encore par l'action de ferments solubles ou enzymes. Parmi les ferments susceptibles de dédoubler les glucosides, nous citerons l'émulsine proprement dite, envisagée comme *d*-glucosidase β, la myrosine, l'érythrozyme, la rhamnase, la gaulthérase ou bétulase, la géase, la vicianase, la primevérase, la lotase, l'élatérase, etc., etc.; il en existe certainement, d'ailleurs, un grand nombre qui ne sont pas encore connus. D'autre part, beaucoup de glucosides artificiels sont dédoublables par des ferments contenus dans la levure de bière (glucosidase α par exemple).

Il n'y a pas lieu de nous arrêter ici aux lois d'action des diastases sur les glucosides ; il nous faut retenir seulement les relations générales qui existent, au point de vue de la constitution chimique, entre les divers glucosides susceptibles d'être dédoublés par un même enzyme; on sait, en effet, que certains ferments des glucosides, tels que l'émulsine et la myrosine, sont capables d'agir sur un grand nombre de ces composés. Il n'y a là, du reste, aucun argument à tirer contre le principe, maintenant bien admis, de la spécificité des diastases : il est absolument démontré, aujourd'hui, que, si des glucosides différents sont dédoublés par le même enzyme, c'est que ces glucosides possèdent une constitution stéréoisomérique semblable.

Cette notion a été fortement mise en lumière par les travaux de E. Fischer sur les glucosides artificiels. Ainsi, Fischer a montré qu'un des deux méthyl-*d*-glucosides α et β, dont nous avons indiqué précisément la constitution, est dédoublé par les enzymes de la levure et reste inaltéré en présence de l'émulsine des amandes; au contraire, l'autre méthyl-*d*-glucoside n'est pas attaqué par les ferments de la levure et se dédouble en présence de l'émulsine des amandes ; comme on retrouve la même relation entre les *d*-glucosides dérivés d'alcools autres que l'alcool méthylique, Fischer s'est précisément appuyé sur cette action spécifique des ferments pour classer ces divers glucosides en deux séries, α et β : la série α dédoublable par les enzymes de la levure; la série β dédoublable par l'émulsine. A ce sujet, faisons remarquer que le dédoublement des glucosides α n'est pas dû à l'invertine ou à la maltase de la levure, comme Fischer l'avait pensé; il doit être rattaché à l'action d'un ferment spécifique qu'on désigne actuelle-

ment du nom caractéristique de glucosidase α; mais ce point particulier ne change rien aux résultats généraux énoncés par Fischer.

Em. Bourquelot et H. Hérissey (1), ont fait remarquer, en 1903, que les glucosides naturels jusqu'alors connus, sur lesquels l'action positive de l'émulsine avait été observée, étaient tous lévogyres et donnaient du glucose-*d* par hydrolyse; aucun des nouveaux glucosides découverts depuis l'énoncé de cette règle n'a fait exception à cette dernière. Il y a donc lieu de ranger tous ces corps dans la série des glucosides β; en effet, les *d*-glucosides β artificiels ont précisément, eux aussi, un pouvoir rotatoire gauche; on peut donc dire que tous les glucosides, naturels ou artificiels, sur lesquels l'émulsine exerce son action, sont ceux qui dérivent de la forme β du glucose-*d*. Comme l'émulsine qu'on retire des amandes est un mélange de nombreux ferments (émulsine proprement dite, lactase, gentiobiase, cellobiase, etc.), il est bon de préciser la nature de l'émulsine proprement dite, ferment des glucosides β, en la désignant sous le nom de glucosidase β.

Les recherches de Pottevin (2) et celles de nombreux autres auteurs ont attesté et confirmé l'accord qui existe entre les résultats expérimentaux obtenus au cours du dédoublement des glucosides par les diastases et ceux qu'on pouvait induire en faisant appel aux seules considérations théoriques.

Quand l'histoire des ferments glucosidiques autres quel'émulsine (glucosidase β) sera aussi bien connue que celle de ce dernier enzyme, on y trouvera certainement matière à des rapprochements du même ordre. On sait déjà que la myrosine agit sur toute une catégorie de glucosides sulfurés dont la structure chimique est très étroitement comparable.

Comme nous l'avons fait remarquer au début même de cet exposé, certains glucosides peuvent être considérés comme dérivés d'hexobioses ou même de polyoses plus condensés; de tels glucosides, hydrolysés *complètement* par les acides ou les ferments, fournissent dans leur dédoublement deux ou plusieurs molécules de sucres simples. Les acides et les ferments peuvent être rapprochés à ce point de vue, car ils provoquent toujours le dédoublement des glucosides dans le même sens, tandis que les bases, comme on l'a vu, conduisent à des produits de décomposition spéciaux. Il y a cependant, parfois, des différences à établir

(1) *Bull. Soc. Biol.*, 1903, t. **55**, p. 219.
(2) *Ann. Inst. Pasteur*, 1903, t. **17**, p. 31.

entre l'action des acides et celle des ferments, précisément lorsqu'il s'agit de glucosides dérivant des polyoses. Tandis, en effet, que l'action de l'acide, — probablement d'ailleurs, dans beaucoup de cas, parce que nous ne savons pas graduer d'une façon suffisamment précise les conditions de cette action, — conduit à l'obtention de sucres simples, il est possible au contraire, au moins pour quelques glucosides, à l'aide d'enzymes convenablement choisis, de ne pas dépasser le terme polyose et de pouvoir isoler ce dernier composé des produits de la réaction.

C'est ainsi que C. et G. Tanret (1), faisant agir la rhamnase sur la xanthorhamnine ont obtenu un sucre spécial, le rhamninose, de formule $C^{18}H^{32}O^{14}$. Sous l'influence des acides étendus, ce sucre est hydrolysé à son tour, en donnant deux molécules de rhamnose et une molécule de galactose :

$$C^{18}H^{32}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6$$

On conçoit que l'action des acides appliquée directement à la xanthorhamnine doive précisément conduire aux produits de dédoublement du rhamninose et non au rhamninose lui-même.

De même G. Bertrand et G. Weisweiller (2), en traitant la vicianine, glucoside des graines de certaines espèces de vesces par la vicianase, diastase contenue dans les graines de *Vicia angustifolia* Roth., ont obtenu un mélange à molécules égales d'aldéhyde benzoïque, d'acide cyanhydrique et de vicianose. Ce vicianose est un sucre réducteur hydrolysable répondant à la formule $C^{11}H^{20}O^{10}$; il est dédoublé par la vicianase, contenue dans l'émulsine des amandes en une molécule de *d*-glucose et une molécule de *l*-arabinose.

On observe des faits analogues avec les glucosides des primevères, primevérine et primulavérine, étudiés par Goris et Vischniac (3). La primevérine se dédouble, sous l'influence de la primevérase, ferment qui l'accompagne dans la primevère, en un éther méthylique de l'acide β-méthoxyrésorcylique et en un biose nouveau, le primevérose, constitué par une molécule de glucose et une molécule de xylose; le primevérose est hydrolysé par les acides dilués à l'ébullition, mais non par l'invertine ou l'émulsine.

La primulavérine, traitée par la primevérase fournit également du primevérose, en même temps qu'un éther méthylique de l'acide *m*-méthoxysalicylique.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. 21, p. 1065.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 9, p. 38.
(3) *C. R.*, 1919, t. 169, p. 871, 975.

Dans certains cas, il peut arriver que le dédoublement partiel du glucoside par un enzyme se produise au sein même de la molécule du polyose qui entre dans la constitution du glucoside; on obtient ainsi, d'une part, un sucre et, d'autre part, un nouveau glucoside, représenté par le reste du polyose uni à l'aglycone du glucoside primitif.

C'est ainsi que E. Fischer (1), faisant agir une macération de levure sur l'amygdaline, a obtenu la séparation d'une molécule de glucose-*d* et la formation d'un nouveau glucoside, l'amygdonitrile-glucoside ou phénylglycolonitrileglucoside (mandelnitrilglukosid) :

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{12}NO^6$$

Le ferment spécifique qui accomplit ce dédoublement a été désigné plus tard sous le nom d'amygdalase, le nom d'amygdalose ayant été donné à l'hexobiose constitué par deux molécules de glucose-*d*, qui entre dans la constitution de l'amygdaline.

Sous l'influence de l'émulsine, l'amygdonitrileglucoside se dédouble à son tour en donnant une nouvelle molécule de glucose, une molécule d'acide cyanhydrique et une molécule d'aldéhyde benzoïque :

$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + HCN + C^7H^6O$$

L'isoamygdaline traitée par une macération de levure perd, comme l'amygdaline, une molécule de glucose et donne un isomère de l'amygdonitrileglucoside, qui n'est autre que la prulaurasine, glucoside des feuilles de laurier-cerise, qu'on rencontre également chez le *Cotoneaster microphylla* (2).

SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE DES GLUCOSIDES

Après les notions qui viennent d'être exposées, relativement à l'hydrolyse diastasique des glucosides, nous pouvons aborder le chapitre de la synthèse biochimique de ces composés; ce sont, en effet, les ferments capables de dédoubler les glucosides qui sont eux-mêmes susceptibles d'en effectuer la synthèse. La synthèse biochimique des glucosides (3) n'est qu'une face de la question de

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1508.

(2) H. Hérissey, *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1907, t. **26**, p. 198.

(3) On consultera utilement sur cette question : Em. Bourquelot et M. Bridel, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 145. — Em. Bourquelot, *Ann. Ch.* (9), 1915, t. **3**, p. 287; (9), 1915, t. **4**, p. 310.

la réversibilité des actions fermentaires, si importante au point de vue de la biologie générale, question entrée dans le domaine de l'expérimentation scientifique avec les travaux de Croft Hill (1). Nous ne pouvons ici exposer en détail cette question de la réversibilité des actions diastasiques et nous nous limiterons à ce qu'elle comporte d'intéressant pour les glucosides.

On peut dire que dans cette direction, les résultats décisifs ont été obtenus par Bourquelot et ses élèves. Plusieurs auteurs ont bien tenté antérieurement des synthèses biochimiques de glucosides. « Ainsi Emmerling (1901) a essayé de réaliser la synthèse partielle de l'amygdaline en faisant agir, pendant trois mois à 35°, un extrait liquide de levure desséchée (50 cc.) sur un mélange de 30 gr. d'amygdonitrileglucoside et de 18gr,5 de glucose. Il a obtenu, dans un essai, 0gr,50, et, dans un autre, 0gr,35 d'un produit qu'il pense être de l'amygdaline, s'appuyant seulement sur son point de fusion, + 199° et sur ce qu'il donnait l'odeur d'essence d'amande amère avec l'émulsine; caractères suffisants d'ailleurs, s'il n'y avait pas désaccord sur le point de fusion de l'amygdaline et s'il était bien prouvé que ces faibles résidus n'avaient pas retenu un peu d'amygdonitrileglucoside non éliminé (2). »

Visser (3) a tenté de réaliser la synthèse de la salicine en ajoutant de l'émulsine à une solution aqueuse de glucose et de saligénine. Il obtint ainsi de petites quantités d'un corps amorphe qu'il considéra comme étant de la salicine, parce qu'il se colorait en rouge par l'acide sulfurique.

Les recherches de Van t'Hoff (4) et de Bayliss (5), tendant à la synthèse d'un glucoside de la glycérine ou de l'arbutine sous l'influence de l'émulsine, laissèrent entrevoir une action s'exerçant dans le sens d'une synthèse, mais les corps qui s'étaient formés ne purent être isolés.

Ainsi donc, dans aucune des recherches précédentes, on n'était arrivé à isoler les composés caractéristiques dont la formation avait été cherchée.

C'est par une voie en quelque sorte détournée que Bourquelot fut conduit à la synthèse biochimique des glucosides. Jusqu'alors, on admettait que de faibles quantités d'alcool éthylique suffisent

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1898, t. **63**, p. 634; 1903, t. **83**, p. 588.
(2) Em. Bourquelot et Bridel, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. **6**, p. 166.
(3) *Ztschr. f. physikal. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 258.
(4) *Chem. Zentrb.* (5), t. **37**; t. **1**, 1911, p. 241.
(5) *Journ. of Physiology*, 1912, t. **43**, p. 455.

pour annihiler l'action des enzymes. Quelques observations faites isolément par ses élèves Lesueur et Bridel, relatives à des altérations, par hydrolyse, de sucre de canne ou de glucosides, se produisant dans des teintures alcooliques, médicaments préparés à froid, le conduisirent à penser qu'il ne devait pas en être ainsi.

Pour résoudre la question, en collaboration avec Bridel, des recherches méthodiques furent entreprises avec l'émulsine dont l'action fut envisagée sur trois glucosides, la gentiopicrine, la salicine et l'arbutine, en solution dans des alcools éthylique et méthylique de différents titres. Il fut ainsi constaté que, contrairement à l'opinion courante, l'émulsine, en tant que glucoside β, exerçait son action hydrolysante non seulement dans des alcools éthylique ou méthylique dilués, mais encore dans ces mêmes alcools très concentrés, bien qu'elle y soit complètement insoluble.

De ce dernier fait, qui établissait que l'émulsine peut agir par simple contact, sans être en solution, il fut présumé, qu'elle pourrait agir dans des liquides neutres autres que l'eau et l'alcool, à la condition que le glucoside pût s'y dissoudre et que le dissolvant renfermât la quantité d'eau nécessaire à la réaction. L'expérience a donné raison à cette prévision : la glucosidase β de l'émulsine des amandes peut exercer, en effet, son action hydrolysante dans l'acétone et dans l'éther acétique, pourvu que ces deux véhicules renferment quelques centièmes d'eau.

C'est en étudiant l'action hydrolysante de la glucosidase β de l'émulsine sur la salicine en solution dans l'alcool éthylique à 85° que Bourquelot et Bridel (1912) établirent d'une façon décisive que ce ferment possède bien des propriétés synthétisantes.

Dans les expériences d'hydrolyse de la salicine en milieu alcoolique, à s'en rapporter uniquement aux changements optiques de la solution, l'action de l'émulsine s'arrêtait lorsqu'il restait encore 54,7 centièmes de salicine non attaquée, alors que le ferment avait cependant conservé toutes ses propriétés. On devait donc pouvoir, dans l'alcool à 85°, en opérant sur un mélange de glucose et de saligénine équivalant à la quantité de salicine traitée dans le premier cas, déterminer avec l'émulsine, si l'action de ce ferment était reversible, la combinaison de 54 à 55 0/0 des composants de ce glucoside.

L'expérience fut faite. L'émulsine provoqua une réaction synthétisante qui se poursuivit lentement et ne s'arrêta que lorsque les changements prévus eurent été atteints, de sorte que Bourquelot et Bridel purent croire un moment avoir réalisé la synthèse de la salicine. Mais il n'en était pas ainsi; la réaction avait bien

donné naissance à un glucoside, mais ce glucoside, qui devait être bientôt isolé à l'état cristallisé, résultait de la combinaison du glucose β avec l'alcool éthylique. C'était l'éthyl-*d*-glucoside β que Königs et Knorr, en 1901, avaient préparé à l'état amorphe, en employant la méthode chimique à l'acétobromoglucose. En réalité, dans l'expérience d'hydrolyse, citée plus haut, la salicine avait été à peu près complètement dédoublée; une partie du glucose mis en liberté s'était combinée avec l'alcool éthylique, de sorte que la solution renfermait finalement du glucose, de l'éthylglucoside β et de la saligénine.

La synthèse biochimique de l'éthylglucoside β, faite à nouveau, en opérant sur une simple solution de glucose dans l'alcool éthylique, sans saligénine, fut suivie presque aussitôt par celle du méthylglucoside β. Depuis, ont été réalisées celles d'une nombreuse série d'alcool-glucosides β, appartenant soit à la série acyclique, soit à la série cyclique, dont la presque totalité n'avait jamais été préparée, au moins à l'état pur.

Il faut, en effet, bien remarquer que les méthodes de synthèse purement chimiques appliquées antérieurement à un grand nombre d'*alcools* n'avaient permis de préparer jusqu'alors que quatre alcoolglucosides du glucose-*d* à l'état de composés bien définis, à savoir : méthylglucosides α et β, éthylglucosides α et β; encore ce dernier, l'éthylglucoside β, n'avait-il été obtenu que sous forme de produit sirupeux. Aucun des autres alcool-*d*-glucosides considérés comme existants n'avait été isolé à l'état de pureté; dans toutes les tentatives qui avaient été faites, on n'était arrivé à obtenir que des mélanges constitués vraisemblablement par des stéréoisomères et diverses impuretés.

Bourquelot et ses élèves ont montré que l'action synthétisante de l'émulsine s'exerce en présence de tous les alcools, soit utilisés tels quels après addition de quantités convenables d'eau, soit dissous dans un solvant convenable, comme l'acétone hydratée. Ils ont pu baser sur cette propriété une méthode véritablement générale de synthèse des *d*-glucosides d'alcools. Citons les *d*-glucosides β suivants qui, à partir d'alcools monovalents ont pu ainsi être préparés et étudiés à l'état de pureté : méthylglucoside, éthylglucoside, propylglucoside, isopropylglucoside, butylglucoside, isobutylglucoside, isoamylglucoside, allylglucoside, benzylglucoside, phényléthylglucoside, cinnamylglucoside, salicylglucoside (isomère de la salicine), α-naphtylglucoside, *o*- et *p*-méthoxybenzylglucosides, *m*-nitrobenzylglucoside.

La glucosidification par l'émulsine est comparable à l'éthérifi-

cation. Elle atteint, en effet, une limite plus élevée avec les alcools primaires qu'avec les alcools secondaires et plus élevée également avec ceux-ci qu'avec les alcools tertiaires.

La méthode biochimique a permis aussi de préparer des monoglucosides de polyalcools : mono-*d*-glucosides β du glycol, du glycol propylénique ordinaire, des glycols *m*- et *p*-xyléniques, de la glycérine, et même, un diglucoside de polyalcool, le diglucoside β du glycol.

La synthèse biochimique n'a pas limité son champ d'action aux *d*-glucosides β; la réalité de la réversibilité des actions diastasiques étant bien établie, on conçoit, en effet, que nous puissions préparer toutes les séries possibles de glucosides à la condition toutefois que, d'une part, nous ayons à notre disposition le ferment spécifique hydrolysant de chacune d'elles et que, d'autre part, nous soyons en mesure de réaliser les conditions de milieu favorables, propres à mettre en jeu la propriété synthétisante de ce même ferment. Ce sont là les deux problèmes à résoudre lorsqu'il s'agit de préparer biochimiquement les dérivés glucosidiques d'un sucre quelconque, glucose, galaclose, mannose, etc... Les efforts tentés dans des directions diverses ont permis, en dehors des *d*-glucosides β, de réaliser actuellement la synthèse biochimique de glucosides appartenant aux séries suivantes :

d-glucosides α (1);
d-galactosides α (2);
d-galactosides β (3);
d-mannosides α (4).

La *d*-glucosidase α, qui a permis la synthèse des *d*-glucosides α, peut être préparée sous forme de solution, en faisant macérer dans de l'eau toluénée de la levure de bière basse, lavée et desséchée à l'air.

C'est un ferment beaucoup plus fragile que la glucosidase β de l'émulsine; elle n'agit que dans des milieux peu alcooliques et elle est détruite dans l'acétone. Ces propriétés limitent beaucoup les possibilités de son utilisation comme agent synthétisant. On a pu s'en servir néanmoins pour préparer biochiquement les méthyl-,

(1) Em. Bourquelot, H. Hérissey et M. Bridel, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 168, 401, 1493.

(2) H. Hérissey et A. Aubry, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1914, t. **9**, p. 225.

(3) Em. Bourquelot et H. Hérissey, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 731. — Em. Bourquelot, H. Hérissey et M. Bridel, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 330.

(4) H. Hérissey, *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 1406.

éthyl-, propyl-, allyl-*d*-glucosides α, ainsi que les mono-*d*-glucosides α du glycol, du glycol propylénique et de la glycérine.

La *d*-galactosidase α accompagne, en très petite quantité, la *d*-glucosidase α dans le macéré de levure de bière basse; grâce à elle, ont été réalisées les synthèses biochimiques des méthyl-, éthyl-, propyl-*d*-galactosides α et du mono-*d*-galactoside α du glycol éthylénique.

La *d*-galactosidase β se retrouve avec la *d*-glucosidase β dans l'émulsine des amandes et aussi dans le képhir, mais il est plus avantageux d'employer comme source de ferment l'émulsine des amandes elle-même, qu'on utilise, d'une façon générale, dans les mêmes conditions que pour la synthèse des *d*-glucosides, mais en remplaçant le *d*-glucose par le *d*-galactose. Ainsi ont été préparés les méthyl-, éthyl-, propyl-, allyl-, benzyl- et salicyl-*d*-galactosides β et le mono-*d*-galactoside β du glycol éthylénique.

On trouve dans la semence de luzerne germée un ferment hydrolysant du méthyl-*d*-mannoside α, soit une *d*-mannosidase α; d'autre part, si l'on fait agir ce ferment sur du *d*-mannose en solution dans l'alcool méthylique dilué, on obtient par réversibilité le méthylmannoside lui-même. On peut donc entrevoir la préparation, par voie de synthèse biochimique, de nombreux termes de la série des *d*-mannosides α.

En dépit de tentatives nombreuses et variées, il n'a pas encore été possible de préparer biochiquement des glucosides autres que des glucosides d'alcools. On a bien obtenu des combinaisons de sucres avec des alcools-phénols, comme le salicyl-*d*-glucoside et le salicyl-*d*-galactoside; mais la liaison glucosidique s'est faite alors par la fonction alcoolique de l'alcool-phénol et, fait à remarquer, les glucosides obtenus ainsi, qui contiennent une fonction phénolique libre, réduisent la liqueur cupro-potassique.

Malgré l'importance du sujet, il nous est impossible d'insister plus longtemps ici sur les méthodes de synthèse biochimique des glucosides, qui ont déjà donné des résultats si nombreux et si brillants et qui, permettant en particulier, avec des rendements excellents (1), la préparation de nombreux termes de diverses séries glucosidiques, ont fourni matière à des comparaisons intéressantes, relativement aux propriétés physiques (point de fusion, pouvoir rotatoire, solubilité, etc.) des divers composés ainsi

(1) Voici à ce sujet l'exemple caractéristique de la préparation par voie biochimique du méthyl-*d*-glucoside β (Verdon. Contribution à l'étude de l'action synthétisante de l'émulsine. Action de l'émulsine sur le glucose en

obtenus, soit qu'il s'agisse de glucosides homologues appartenant à une même série, α ou β, soit qu'on considère des glucosides isomères se rattachant respectivement à l'une ou à l'autre de ces deux séries.

MÉTHODES DE RECHERCHE ET DE DOSAGE DES GLUCOSIDES DANS LES VÉGÉTAUX

Les notions précédentes étant acquises, sur les modes de préparation et de synthèse des glucosides, leurs propriétés communes générales, leur décomposition sous l'action des agents chimiques et biologiques, il nous faut maintenant examiner le parti que nous pouvons tirer de ces connaissances en vue de la recherche et même du dosage des glucosides chez les êtres vivants et plus particulièrement chez les végétaux.

On conçoit bien qu'il ne peut exister, contrairement à ce qui se passe pour les alcaloïdes, de réactifs généraux permettant de découvrir et de caractériser facilement les glucosides dans les plantes. De plus, comme les méthodes d'extraction des glucosides sont nécessairement très variées, ainsi qu'on a pu s'en convaincre d'après le rapide exposé qui en a été fait, et comme il est difficilement praticable de les appliquer toutes successivement au même objet d'étude, il s'ensuit que le résultat de la recherche d'un glucoside dans un végétal déterminé est subordonné aux hasards,

solution dans l'alcool methylique; *Thèse doct. Univ.* (*Pharm.*), p. 50, Paris, 1913) :

On a abandonné pendant un mois, à la température du laboratoire, le mélange suivant :

Glucose pur.....	600 grammes
Alcool méthylique à 70°, q. s. pour..	2000 cc.
Émulsine des amandes.....	12 grammes

La rotation initiale qui était de $+36°14'$ a passé à $+6°34'$ ($l = 2$), soit un changement de rotation de $29°40'$, correspondant à la synthèse de 348gr,40 de méthylglucoside.

Le liquide filtré a été distillé pour retirer l'alcool et l'extrait obtenu, dissous dans l'eau distillée, a été soumis à la fermentation par la levure des boulangers pour détruire le glucose non combiné dans la réaction. La liqueur aqueuse a été filtrée et concentrée en extrait en présence d'un peu de carbonate de chaux, pour neutraliser les acides formés pendant la fermentation. L'extrait a été épuisé par l'alcool à 95° bouillant, qui a laissé déposer le méthylglucoside par cristallisation.

On a finalement obtenu ainsi 250 grammes de méthyl-*d*-glucoside β pur, de pouvoir rotatoire $[\alpha] = -32°,56$.

heureux ou malheureux, de l'expérimentation suivie; il est donc à peu près impossible, en présence d'un et même de plusieurs résultats négatifs, de conclure valablement à l'absence de principes glucosidiques. Aussi, pendant longtemps, est-ce le pur hasard qui mit des glucosides nouveaux dans la main des chercheurs, préoccupés surtout de la recherche des alcaloïdes. Ainsi, en 1829, Leroux, pharmacien à Vitry-le-François, retirait de l'écorce de saule un corps cristallisé qu'il appelait salicine; il pensa naturellement qu'il avait affaire à un alcali végétal, dont il croyait même avoir préparé le sulfate, et il l'adressa comme tel à l'Académie des Sciences. Mais Gay-Lussac, que l'Académie chargea de l'étudier au point de vue chimique, montra que la salicine qui, selon Magendie, jouissait, presque au même degré que le sulfate de quinine, de propriétés fébrifuges, était un corps neutre incapable de donner des sels avec les acides. D'autres composés analogues, esculine, arbutine, etc., par exemple, furent ultérieurement découverts; et, comme ces composés, traités par les acides étendus bouillants, se désagrégeaient en plusieurs principes dont l'un était un sucre réducteur considéré alors toujours comme glucose, on les réunit sous la dénomination commune de *glucosides*.

Nous savons bien actuellement que, par définition même, tout glucoside, quel qu'il soit, doit fournir, en effet, par hydrolyse, un ou plusieurs sucres réducteurs et nous avons vu que cette hydrolyse pouvait s'effectuer sous l'influence de deux groupes d'agents, de nature essentiellement différente, d'une part, les acides à des dilutions et à des températures variables, d'autre part, des enzymes du groupe des ferments hydratants ou hydratases.

En réalité, l'emploi des acides comme agents d'hydrolyse peut, dans certains cas spéciaux, nous rendre quelques services au point de vue de la recherche des glucosides; mais il importe de se placer dans des conditions d'expérimentation étroitement délimitées. Supposons, en effet, que sur une solution aqueuse extractive, renfermant les principes solubles dans l'eau d'une plante déterminée, nous fassions agir, à une température voisine de 100°, de l'acide sulfurique, à la concentration de 2 à 5 0/0. Si, au cours de ce traitement, il n'est pas apparu de sucre réducteur dans la solution ou si la quantité de ce principe, présente à l'origine, n'a pas varié, nous serons dans une large mesure, mais à la vérité d'ailleurs d'une façon non absolue (1), autorisés à con-

(1) On peut, en effet, rencontrer certains glucosides très fortement réducteurs,

clure à l'absence d'un principe glucosidique dans la solution essayée. Si, d'autre part, comme cela arrivera fréquemment, nous constatons une augmentation plus ou moins notable du sucre réducteur, nous ne pourrons formuler aucune conclusion sûre, car cette observation ne saurait constituer en aucune façon un indice spécifique de la présence de glucosides. Il existe, en effet, dans les végétaux, un grand nombre de principes immédiats du groupe des hydrates de carbone (amidon, inuline, polysaccharides divers, etc.) qui sont susceptibles de fournir du sucre réducteur sous l'influence des acides minéraux étendus et dilués agissant à une température plus ou moins élevée.

Si donc nous voulons utiliser les acides pour en faire des indicateurs de glucosides, il nous faudra envisager ces derniers non au point de vue des sucres réducteurs mis en liberté dans la dislocation de leur molécule, mais bien plutôt au point de vue de la partie non sucrée de cette molécule, c'est-à-dire de l'aglycone. Il en résulte que l'emploi des acides est limité à la recherche de glucosides déterminés, dont l'aglycone est déjà connu et peut être facilement isolé ou caractérisé.

S'agit-il, par exemple, de s'assurer de la présence d'un glucoside cyanhydrique dans un végétal donné; celui-ci sera traité à l'ébullition en milieu aqueux par un acide minéral dilué; la liqueur sera soumise à la distillation et dans le distillat, on recherchera l'acide cyanhydrique par ses réactions caractéristiques.

Si on opère sur une plante susceptible de contenir un glucoside à coumarine, comme c'est le cas pour les mélilots, l'aspérule odorante, certaines espèces d'orchis, etc., le distillat obtenu après hydrolyse sera agité avec de l'éther qui s'emparera de la coumarine éventuellement entraînée au cours de la distillation; la solution éthérée, convenablement déshydratée, abandonnera, par évaporation, la coumarine sous forme cristalline, à un état de pureté le plus souvent suffisant pour une identification parfaite du produit ainsi isolé.

D'une façon générale, toutes les fois qu'une plante contiendra un glucoside susceptible de donner par hydrolyse un principe volatil ou entraînable par la vapeur d'eau, on pourra ainsi se servir des acides dilués en vue de la recherche de tels glucosides, en retenant bien d'ailleurs ce fait que le produit recueilli à la distillation ne sera pas nécessairement identique à celui qui entre

comme la verbénaline (L. Bourdier; *Thèse doct. univ.* (*Pharm.*), Paris, 1908) dont le dédoublement ne détermine pas une augmentation sensible du pouvoir réducteur des liqueurs qui les tiennent en dissolution.

dans la molécule même du glucoside, l'action de l'acide dilué, à haute température, pouvant transformer ou altérer plus ou moins profondément ce dernier. Ainsi M. Bridel (1) a montré qu'il existe dans les tiges foliées et les racines de *Sedum Telephium L.* un glucoside à essence, dédoublable par l'émulsine. L'hydrolyse effectuée par ce dernier ferment conduit à l'obtention d'une huile essentielle possédant une odeur de rose; d'autre part, traité par l'acide sulfurique à 3 0/0, bouillant, le glucoside donne une essence présentant une odeur tout autre, rappelant celle de l'eucalyptol ou du terpinéol. Cette différence d'odeur permet de penser que le produit obtenu dans l'hydrolyse fermentaire doit être voisin du géraniol, composé facilement isomérisable sous l'action des acides, à chaud; dans l'hydrolyse sulfurique du glucoside, l'acide a réagi secondairement sur le principe odorant pour l'isomériser. Parfois, le dédoublement du glucoside cherché peut donner lieu à la formation d'un précipité plus ou moins caractéristique; c'est là une circonstance qui permet encore l'emploi des acides en vue de la recherche d'un tel glucoside, bien que, à la vérité, les précipités ainsi produits dans des solutions extractives de composition très complexe ne se prêtent guère à une caractérisation précise, comme celle qu'on pourrait attendre du produit fourni par une solution aqueuse de glucoside pur, soumise à l'hydrolyse. Là encore, d'ailleurs, l'acide agit souvent défavorablement sur le principe dédoublé pour changer sa structure chimique ou le transformer même en produits d'altération non caractéristiques, impropres à toute recherche chimique fructueuse.

Ainsi, la salicine, qui existe à l'état naturel dans de nombreuses espèces des genres *Salix* et *Populus*, se dédouble sous l'influence de l'émulsine en ses composants normaux, glucose et saligénine ou alcool salicylique :

$$C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{7}H^{8}O^{2}$$

En présence des acides dilués à l'ébullition, on n'obtient pas de saligénine, mais un produit amorphe, la salirétine, qui se présente sous forme d'une substance résineuse, blanc jaunâtre, à laquelle on attribue généralement la formule $C^{14}H^{14}O^{3}$, qui en fait un éther oxyde de la saligénine, de sorte que l'équation du dédoublement de la salicine par les acides s'écrirait :

$$2C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{14}O^{3}$$

(1) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 242.

De même, la gentiogénine peut être obtenue pure et cristallisée, si on hydrolyse par l'émulsine la gentiopicrine, glucoside très répandu dans les plantes de la famille des Gentianées; par contre, le dédoublement par les acides ne permet d'obtenir que des produits d'altération de la gentiogénine, amorphes et plus ou moins colorés en brun.

En dehors du fait que les acides n'agissent pas spécifiquement sur les glucosides, on voit que leur emploi présente fréquemment de réels inconvénients par suite de leur action trop violente sur certains constituants fragiles des glucosides.

L'idéal, pour la recherche de ces derniers, serait de posséder un agent hydrolysant spécifique, qui limiterait sur eux son action, sans s'attaquer aux nombreux hydrates de carbone qui les accompagnent couramment dans les plantes; il faudrait en outre que cet agent n'exerce aucune action nocive sur les produits d'hydrolyse. Il n'existe pas un tel agent spécifique pour l'ensemble des glucosides, mais on en connaît, du moins, pour certains glucosides ou pour des groupes de glucosides déterminés; ils nous sont précisément fournis par les ferments solubles, et c'est ainsi que l'usage de ces derniers a pu permettre l'établissement de méthodes biochimiques de recherche relativement simples et pouvant conduire à des conclusions très sûres.

C'est surtout la méthode biochimique de recherche des glucosides dédoublables par l'*émulsine* qui a été jusqu'à présent employée et largement développée. Elle a été imaginée par Bourquelot (1) comme complément d'une méthode générale de recherche du saccharose au moyen d'un autre ferment soluble, l'*invertine*; cette méthode n'est d'ailleurs qu'un cas particulier d'application des nombreux emplois qui peuvent être faits des enzymes comme réactifs dans les recherches de laboratoire.

L'émulsine ou synaptase a été découverte en 1837, dans les amandes, par Liebig et Wöhler (2); on l'a retrouvée, depuis, dans un grand nombre d'espèces végétales. Ce ferment est susceptible d'hydrolyser un grand nombre de glucosides connus, présentant tous, comme on l'a déjà signalé, ce caractère commun d'être lévogyres et de fournir du *d*-glucose dans leur dédoublement. Il en résulte que l'émulsine apparaît comme un réactif précieux pour la recherche de tout un groupe de glucosides naturels.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1901, t. **14**, p. 481; *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 690.

(2) *Ann. der Pharm.*, 1837, t. **22**, p. 1.

Soit une solution aqueuse de salicine, dont nous avons écrit plus haut le mode de dédoublement; c'est un glucoside lévogyre et non réducteur; la solution dévie donc à gauche le plan de la lumière polarisée et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique. Ajoutons de l'émulsine et attendons un temps suffisant : la salicine, étant dédoublée par le ferment, se trouvera remplacée par du *d*-glucose, corps dextrogyre et réducteur et par de la saligénine, composé optiquement inactif et non réducteur. Si donc on examine, à ce moment, la solution au polarimètre et si on l'essaie à la liqueur cupro-potassique, on constatera qu'elle est devenue dextrogyre et réductrice. Comme, d'ailleurs, il en est ainsi pour tous les glucosides hydrolysables pour l'émulsine, on voit que, pour les rechercher dans une solution extractive aqueuse, on n'a qu'à ajouter de l'émulsine à cette solution : si, sous l'influence de l'enzyme, il y a retour à droite de la déviation primitive, en même temps que production de sucre réducteur, c'est que la solution en question renferme un de ces glucosides.

En outre, pour un glucoside déterminé, dont la solution sera examinée avant et après hydrolyse, dans un tube de même longueur, de $0^{m},2$ par exemple, il y aura toujours un rapport constant entre le retour de la déviation vers la droite et la quantité de sucre réducteur apparue sous l'influence de l'émulsine. Par exemple, à un degré de retour de la déviation vers la droite, correspondra toujours, pour un glucoside (syringine par exemple), la formation de $0^{gr},570$ de glucose dans 100 cc. de solution; pour un autre glucoside (gentiopicrine), elle sera de $0^{gr},111$; pour un autre (amygdaline) elle sera de $0^{gr},490$, etc. On conçoit ainsi que cette quantité de glucose constitue un coefficient propre à chaque glucoside et caractéristique de ce dernier; exprimé en milligrammes, il constitue l'*indice de réduction enzymolytique du glucoside* considéré. Pour les glucosides de poids moléculaire et de constitution bien déterminés, cet indice peut être calculé théoriquement d'après la formule $Q = \frac{100\,g}{2Rm + 105\,g}$, dans laquelle $m =$ le poids moléculaire du glucoside, $R =$ son pouvoir rotatoire et $g =$ le poids de glucose fourni par une molécule.

Certains glucosides, comme la verbénaline, sont réducteurs par eux-mêmes et d'autres, comme l'arbutine, donnent naissance, par hydrolyse, non seulement à du glucose, mais encore à un ou plusieurs autres composés réducteurs. Pour ces glucosides, l'indice peut également être calculé, à la condition que leurs pouvoirs réducteurs et ceux des produits d'hydrolyse soient

connus. On exprimera en glucose la réduction du glucoside et celle de ses produits de dédoublement pris en bloc: en retranchant la première quantité de la seconde, on aura le poids des composés réducteurs exprimé en glucose, correspondant au retour polarimétrique calculé d'autre part. Il sera facile ensuite d'établir par le calcul ce qui correspond à un degré de retour.

Pour les glucosides dont la constitution est encore inconnue, l'indice ne peut être établi que si ces glucosides ont été obtenus à l'état de pureté, et seulement d'une façon expérimentale. On en fera une solution d'un titre déterminé; on en prendra la rotation au tube de 2 décimètres et, si le glucoside est réducteur, on fera uu essai de la solution, à la liqueur cupro-potassique, de façon à pouvoir exprimer en glucose cette action réductrice, on ajoutera alors de l'émulsine, et, après un temps suffisant, on répétera les deux opérations. Le calcul se fera ensuite comme ci-dessus.

Le tableau suivant indique les indices propres à un certain nombre de glucosides, rapprochés des pouvoirs rotatoires et des formules de ces derniers (1).

Noms des glucosides.	Formule.	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	Indice de réduction enzymolytique.
Verbénaline	$C^{17}H^{24}O^{10}$	—180°5	19
Bakankosine	$C^{16}H^{23}NO^{8}$	—206,7	108
Gentiopicrine	$C^{16}H^{20}O^{9}$	—200,9	111
Aucubine	$C^{13}H^{19}O^{8}$	—174,4	144
Picéïne	$C^{14}H^{18}O^{7}$	— 84,0	261
Coniférine	$C^{16}H^{22}O^{8}$	— 66,9	278
Sambunigrine	$C^{14}H^{17}NO^{6}$	— 76,3	281
Taxicatine	$C^{13}H^{22}O^{7}$	— 72,9	296
Salicine	$C^{13}H^{18}O^{7}$	— 64,9	321
Méthylarbutine	$C^{13}H^{18}O^{7}$	— 63,4	326
Prulaurasine	$C^{14}H^{17}NO^{6}$	— 53,0	359
Isoamygdaline	$C^{20}H^{27}NO^{11}$	— 51,4	425
Amygdaline	$C^{20}H^{27}NO^{11}$	— 39,0	490
Syringine	$C^{17}H^{24}O^{9}$	— 17,1	570
Amygdonitrileglucoside	$C^{14}H^{17}NO^{6}$	— 26,9	517
Arbutine	$C^{12}H^{16}O^{7}$	— 63,8	700

(1) Em. Bourquelot, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1910, t. 2, p. 244.

La détermination de l'indice de réduction enzymolytique peut permettre, avant tout isolement d'un glucoside, d'acquérir des renseignements très précis sur l'individualité de ce glucoside et, s'il y a lieu, de l'identifier, au moins provisoirement et sous bénéfice d'une vérification postérieure, avec un glucoside antérieurement connu, pour lequel cet indice aura déjà été établi avec précision.

Si le glucoside soumis à l'action de l'émulsine possède lui-même un pouvoir réducteur voisin de celui du glucose, on pourra ne pas observer d'augmentation du pouvoir réducteur de la solution au cours du dédoublement, mais on constatera en tout cas un retour vers la droite de la déviation primitive de telle sorte qu'on pourra caractériser le glucoside comme possédant des propriétés réductrices, avant même de l'avoir isolé.

Au point de vue pratique, l'emploi de l'émulsine pour la recherche des glucosides dédoublables par ce ferment exige quelques précautions minutieuses en ce qui concerne soit la préparation de l'enzyme, soit l'obtention des liqueurs dans lesquelles on devra effectuer la recherche des glucosides. C'est plus particulièrement ce dernier point qu'il est intéressant d'examiner avec quelques détails.

On se gardera d'oublier que glucoside et ferment dédoublant du glucoside, — qu'il s'agisse d'émulsine ou de tout autre enzyme, — se rencontrent souvent simultanément dans le même tissu, quoique dans des cellules différentes ; par suite, on devra éviter avec soin de faire naître, au cours de la recherche, les conditions favorables à la réaction fermentaire qui amènerait le dédoublement du principe à isoler. Cette coexistence fréquente du glucoside et du ferment doit en outre déterminer l'expérimentateur à n'opérer, dans la mesure du possible, que sur des matériaux entiers et frais; d'uue part, en effet, on conçoit que, la section ou la contusion déterminant le contact des deux principes, la production de la réaction fermentaire s'ensuivra; et, d'autre part, la dessiccation pourra également, dans certains cas, conduire au même résultat, par suite de la diffusion susceptible de s'opérer, d'une cellule à l'autre, après la mort du tissu. Cependant, lorsqu'il s'agit de graines, ce dernier inconvénient n'est guère à redouter et l'emploi de graines séchées après complète maturité donnera généralement toute satisfaction.

Quoi qu'il en soit, il sera bon de procéder de la façon suivante : l'organe végétal aussi peu divisé que possible est projeté dans l'alcool à 90-95°, préalablement porté à l'ébullition et contenant

une petite quantité de carbonate de calcium en suspension. Ce dernier est destiné à saturer les acides végétaux susceptibles d'agir sur les glucosides; c'est surtout d'ailleurs au temps de l'évaporation des liqueurs qui se fera plus tard, que la présence de carbonate de calcium est nécessaire, lorsque le milieu, de plus en plus aqueux, devient tout à fait favorable à l'action hydrolysante des acides. Pour le moment, le ballon ou le récipient dans lequel on fait le traitement par l'alcool bouillant, est relié à un réfrigérant à reflux et on continue l'ébullition pendant environ 30 minutes ; on détruit ainsi les ferments solubles contenus dans la plante, et la recherche peut être poursuivie sans qu'on ait rien à redouter de leur action. Après refroidissement, les parties de végétal traitées sont broyées et remises en contact à chaud avec l'alcool pour faciliter leur épuisement par ce dernier. L'emploi de l'alcool, dont le pouvoir dissolvant s'exerce facilement sur les principes qui nous occupent a sur l'emploi de l'eau, qui peut d'ailleurs aussi être utilisée dans certains cas appropriés, le grand avantage d'éliminer, dès l'origine, des liqueurs extractives, beaucoup de substances indifférentes, telles qu'amidon, gommes, mucilages, pectines, etc. Qu'elles soient aqueuses ou alcooliques, les liqueurs d'épuisement sont filtrées, distillées et évaporées en présence d'un peu de carbonate de calcium ; on reprend le résidu par de l'eau en quantité suffisante; on s'arrange généralement de manière à ce qu'il y ait un rapport déterminé entre le volume de la solution ainsi préparée et la quantité d'organe traité : ainsi 100 cc. de solution pourront correspondre à 100 gr. d'organe primitif. On obtient ainsi, après filtration, une liqueur qui doit renfermer tout glucoside soluble dans l'eau, originellement contenu dans la plante ; cette liqueur sera additionnée de toluène ou d'un antiseptique analogue, pour éviter, dans la suite des essais, toute altération consécutive à l'intervention des microorganismes. On conçoit que, si une telle liqueur contient un glucoside susceptible d'être dédoublé par l'émulsine, il se produira, par addition de ce ferment, comme dans le cas envisagé plus haut de la solution de salicine. un dédoublement du glucoside accusé par une augmentation du sucre réducteur primitivement contenu dans la solution (sauf dans le cas d'un glucoside aussi réducteur que le glucose), et aussi par un retour vers la droite de la rotation polarimétrique primitive. En réalité, la liqueur de recherche peut contenir beaucoup d'autres principes que des glucosides, par exemple du saccharose, dont la présence doit être considérée comme absolument générale chez les plantes à chlorophylle. Or,

l'émulsine qu'on obtient pratiquement des amandes est un mélange de plusieurs ferments, qui n'agit pas exclusivement en tant que *d*-glucosidase-β; en particulier, cette émulsine contient assez fréquemment des traces d'invertine, qui pourraient agir sur le sucre de canne ou sur des sucres lévulosiques de poids moléculaire plus élevé (raffinose, stachyose, etc.) et donner lieu ainsi à des interprétations erronées ou confuses; aussi est-il de beaucoup préférable de ne commencer la recherche des glucosides que lorsqu'on a préalablement fait agir l'invertine de la levure de bière sur la liqueur de recherche, comme si l'on voulait tout d'abord caractériser le saccharose ou les sucres qui, comme ce dernier, renferment un groupement lévulosique séparable par l'invertine. Lorsque l'action de l'invertine est terminée, ce qui est attesté par l'invariabilité des pouvoirs rotatoire et réducteur du liquide examiné après défécation convenable, on porte ce dernier à 100°, pour détruire le ferment, et, après refroidissement, on y ajoute l'émulsine ; l'action de celle-ci est suivie par l'examen des pouvoirs rotatoire et réducteur de la solution, répété à des intervalles de temps plus ou moins éloignés, jusqu'à ce que les essais donnent des résultats constants; généralement, ce résultat est atteint en quelques jours ; parfois cependant, avec des glucosides difficilement hydrolysables ou par suite de la présence de substances gênantes pour l'action fermentaire, cette action peut se poursuivre pendant plusieurs semaines et même plusieurs mois.

Dans certains cas, on peut constater que l'action de l'émulsine détermine une augmentation du pouvoir réducteur de la liqueur extractive, alors que la rotation qui devrait normalement revenir vers la droite continue à progresser vers la gauche ; cette observation doit faire soupçonner la présence de sucres comme le mélibiose, le manninotriose, etc., résultant respectivement du dédoublement partiel du raffinose et du stachyose ou mannéotétrose, etc. L'émulsine des amandes contient, en effet, des ferments qui agissent sur les sucres du genre du mélibiose et du manninotriose pour les hydrolyser en sucres plus réducteurs, doués d'un plus faible pouvoir rotatoire dextrogyre ; on s'explique ainsi la marche constante de la rotation primitive dans le sens lévogyre. Dans de tels cas, on ne peut formuler de conclusions sûres sur la présence ou l'absence de glucosides dédoublables par l'émulsine dans la solution examinée ; car il peut très bien arriver que le dédoublement d'un glucoside existant en petite quantité ait été marqué par l'hydrolyse des sucres mentionnés. Quelquefois, par suite de cette circonstance heureuse que le dédoublement du glucoside aura été

plus rapide que celui des sucres, on constatera tout d'abord un retour vers la droite, puis de nouveau un recul vers la gauche, le tout se passant avec augmentation concomitante du pouvoir réducteur; si faible qu'ait été le retour vers la droite, il est la preuve indéniable de la présence d'un glucoside, mais il est bien évident que, dans ces conditions, on ne peut rien conclure sur sa nature et que, en particulier, la détermination de son indice enzymolytique est complètement impossible.

Dans aucun cas, d'ailleurs, la recherche par l'émulsine ne doit suffire à individualiser ou à identifier un glucoside quelconque, dans un milieu aussi complexe que l'est une solution extractive végétale; c'est l'extraction du glucoside, qui permettra de juger en dernier ressort. Il n'en est pas moins vrai que l'emploi de ce ferment est susceptible de rendre les plus grands services à cause de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution : en présence d'un résultat négatif, par exemple, on sera prévenu dès l'abord qu'il n'y a pas lieu de tenter l'extraction d'un glucoside rentrant dans le cadre de ceux que dédouble l'émulsine. Si, par contre, la recherche a été positive, ce ferment sera encore avantageusement utilisé au cours de l'extraction même du glucoside, quand il s'agira de suivre le passage de ce dernier dans les divers dissolvants essayés successivement en vue de son isolement.

D'ailleurs, la valeur d'une méthode se mesure à la fécondité des résultats auxquels conduit son emploi. Dans le dernier travail qu'il a écrit, Em. Bourquelot (1) a précisément dressé le bilan des résultats acquis jusqu'en 1920, par la méthode biochimique de recherche des glucosides dédoublables par l'émulsine.

En 1901, le nombre de ces derniers glucosides, découverts d'ailleurs tout à fait fortuitement, s'élevait à une dizaine. En 20 années, dans le seul laboratoire de son auteur, la méthode biochimique avait permis de découvrir et de préparer 15 glucosides nouveaux, tous lévogyres et hydrolysables par l'émulsine : sambunigrine, prulaurasine, prunasine, aucubine, taxicatine, verbénaline, oleuropéine, érytaurine, méliatine, hépatribonine, scabiosine, jasmiflorine, bakankosine, arbutine vraie, loroglossine.

La méthode appliquée à 281 espèces de plantes phanérogames, avait révélé la présence de glucosides dédoublables par l'émulsine dans 205 de ces espèces; de 56 de ces dernières, les glucosides avaient été isolés et caractérisés comme nouveaux ou iden-

(1) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 71.

tifiés à des glucosides déjà connus ; il y avait donc 149 autres espèces dont le ou les glucosides restaient à isoler. Bourquelot pouvait, sans exagération, conclure que, dans l'espace de quelques années, la méthode, dont il était le promoteur, avait tracé du travail pour des générations de chimistes et de physiologistes.

Le principe de la méthode de Bourquelot est d'ordre tout à fait général, car il suffirait, par exemple, de remplacer l'émulsine par un autre ferment pour rendre le procédé applicable à la recherche des principes immédiats hydrolysés par cet autre ferment. Cette méthode pourrait être largement étendue, s'il était possible de se procurer, sans aucun mélange d'autres enzymes, les ferments hydrolysants des divers glucosides ou groupes de glucosides ; à ce point de vue, on éprouve, en pratique, de grosses difficultés et les résultats obtenus sont loin d'avoir l'ampleur et l'importance de ceux qu'a déjà permis d'acquérir l'utilisation de l'émulsine. Citons toutefois les recherches de J. Vintilesco (1) qui a montré que la myrosine, comme l'émulsine peut servir à la recherche de tout un groupe de glucosides hydrolysables sous son influence, glucosides présentant des constitutions chimiques, assez voisines, susceptibles de fournir à l'hydrolyse des essences sulfurées et existant dans un très grand nombre de familles végétales (Crucifères, Tropéolées, Capparidacées, etc.).

Mais il existe un grand nombre de glucosides dont on ne connait pas encore les ferments hydrolysants et la méthode biochimique parait ainsi, dès l'abord, inapplicable à la recherche de tels glucosides, puisqu'on manque de l'agent de recherche lui-même. Il y a un moyen qui, dans bien des cas, permet de tourner heureusement la difficulté. Fréquemment en effet, il existe dans les végétaux, à côté d'un glucoside déterminé, le ferment soluble capable d'hydrolyser ce dernier. On préparera donc avec le végétal étudié une *poudre fermentaire* qui sera facilement obtenue en broyant la plante et en traitant à froid, par l'alcool fort, la bouillie ainsi obtenue. L'alcool enlèvera tous les principes solubles susceptibles de fausser les recherches postérieures ; quant aux enzymes, ils resteront fixés sur le tissu du végétal ; en faisant sécher à basse température le produit ainsi épuisé par l'alcool, on obtiendra une *poudre fermentaire* qu'on pourra utiliser comme on l'a fait pour l'émulsine, en la faisant agir sur des liqueurs aqueuses convenablement préparées, provenant du traitement pratiqué sur la plante correspondante, dans les conditions mentionnées précédemment

(1) *Thèse doct. Sc. nat.*, Paris, 1910.

(épuisement par l'alcool à l'ébullition en présence de carbonate de calcium, etc.).

C'est par un procédé de cet ordre qu'a été mis en évidence dans la racine de benoîte la présence d'un glucoside, la géïne, fournissant de l'eugénol à l'hydrolyse, dédoublable sous l'influence d'un enzyme spécifique, la géase.

Pour obtenir un produit hydrolysant moins volumineux, on pourra reprendre la poudre fermentaire par de l'eau qui dissout les ferments, puis précipiter ces derniers par addition d'alcool à leur solution aqueuse ; ce procédé risque d'ailleurs de déterminer parfois l'affaiblissement des enzymes dont on recherche précisément l'action ; aussi, ne devra-t-il être utilisé que sous bénéfice d'une vérification préalable faite avec la poudre fermentaire elle-même.

On peut facilement retrouver, dans le soluté aqueux de l'extrait alcoolique résultant du traitement des plantes par l'alcool bouillant, des quantités notables de glucosides qui, à l'état pur et cristallisé, ne se dissolvent cependant qu'en très petite proportion dans l'eau. Cela tient à un accroissement de solubilité déterminé par la présence de certaines matieres extractives accompagnant les glucosides dans les végétaux; d'une façon générale, les glucosides passent dans la solution aqueuse en quantité bien supérieure à celle qui correspond à la valeur de leur coefficient de solubilité dans l'eau pure; ce sont là d'ailleurs des faits bien connus qui ne doivent pas surprendre ceux qui s'occupent de l'étude des principes immédiats végétaux ou animaux.

DOSAGE DES GLUCOSIDES DANS LES VÉGÉTAUX

Il en va là comme pour l'extraction ou la recherche des glucosides : étant donné le manque de propriétés chimiques communes, il n'existe pas de procédé général permettant de déterminer avec sûreté la teneur d'une plante en élément glucosidique.

Les procédés de dosage, qui d'ailleurs ne donnent pas toujours toute satisfaction, varieront essentiellement suivant le glucoside ou le groupe de glucosides considéré.

Dans certains cas, on cherche à déterminer la proportion du glucoside en isolant ce dernier en nature d'un poids déterminé de plante et en pesant la quantité obtenue; c'est ainsi qu'on peut procéder, par exemple, pour le dosage de la digitoxine dans les feuilles de digitale (1). On opère encore ainsi dans le dosage des

(1) Keller, *Ber. d. d. pharm. Ges.*, 1897, t. 7, p. 128.

glucosides ou, plus exactement, du mélange de glucosides qui constituent les résines des Convolvulacées purgatives, scammonée, jalap, turbith.

Le plus souvent, on provoque par un moyen chimique ou biologique approprié le dédoublement du glucoside dont on veut déterminer la proportion dans la plante et on pratique le dosage d'un ou de plusieurs des produits de dédoublement obtenus; d'après les chiffres trouvés, on calcule la quantité de glucoside initial. S'agit-il, par exemple, de doser un glucoside fournissant de l'acide cyanhydrique, on commencera par déterminer le dédoublement total du glucoside au moyen de l'émulsine ou de tout autre ferment spécifique approprié; le mélange sera soumis à la distillation après avoir été faiblement acidifié par l'acide tartrique, s'il était neutre ou alcalin et, dans le distillat, on pratiquera le dosage de l'acide cyanhydrique. Sous la réserve que le dédoublement a été complet, ce dont on peut s'assurer en ne constatant aucune action ultérieure à la suite d'une nouvelle addition de ferment, on obtiendra facilement le poids du glucoside à doser en multipliant par un coefficient convenable le chiffre d'acide cyanhydrique trouvé.

De même, le dosage du myrenate de potassium contenu dans la graine de moutarde noire peut s'effectuer par le titrage de l'isosulfocyanate d'allyle libéré du glucoside par la myrosine des graines, après entraînement par distillation. En théorie, ce procédé paraît extrêmement simple; en pratique, on constate qu'il est d'une application assez difficile et que de légères modifications dans le mode opératoire, relatives par exemple à la durée de la macération préalable des graines dans l'eau ou à la durée de la distillation, sont susceptibles de conduire l'opérateur à des résultats assez notablement différents; aussi discute-t-on encore à l'heure actuelle sur les conditions les meilleures à réaliser dans la pratique de ce dosage.

Un procédé plus général de dosage des glucosides est celui qui consiste à effectuer, soit par les méthodes physiques, au polarimètre, soit par les méthodes chimiques, le dosage du sucre réducteur mis en liberté dans le dédoublement. Comme on l'a vu plus haut, les deux procédés sont combinés dans la recherche biochimique des glucosides par l'émulsine; et c'est la confrontation des résultats obtenus de part et d'autre qui a permis de déterminer l'indice de réduction enzymolytique propre à chaque glucoside. Si cet indice ne subit pas de variations pendant le dédoublement, on peut être assuré que la solution essayée ne contient qu'un glucoside; si au contraire cet indice change de valeur, cela est la

preuve qu'on se trouve en présence de plusieurs glucosides ou de principes de nature différente, sucres par exemple, influencés par des ferments autres que la glucosidase-β, contenus dans l'émulsine des amandes. De ces observations, il résulte que, s'il s'agit d'un glucoside déterminé déjà connu, dont les propriétés physiques et chimiques ont été suffisamment étudiées, la méthode biochimique permettra non seulement de le caractériser, mais pourra servir aussi à en effectuer le dosage.

C'est ainsi qu'ont pu être étudiées avec précision les variations de quantité de certains glucosides suivant l'organe végétal considéré et suivant l'époque de l'année à laquelle s'est faite la récolte de l'organe étudié; ce résultat est très intéressant au point de vue de la résolution de certains problèmes de physiologie végétale.

Pour certains glucosides solubles dans l'eau, un ou plusieurs des principes formés au cours de l'hydrolyse sont susceptibles de se précipiter sous forme insoluble. Comme la quantité de produit ainsi précipité est, au moins dans des conditions bien déterminées, en rapport constant avec la quantité de glucoside hydrolysé, il suffira de recueillir le précipité, de le laver, de le sécher et de le peser pour arriver facilement à la détermination du poids de glucoside qui l'a fourni. Un tel dosage peut s'appliquer à l'aucubine (1). Si l'on opère dans une liqueur renfermant un mélange complexe de principes immédiats, il va sans dire que l'on devra s'assurer qu'aucun de ces derniers n'est susceptible, au cours de l'opération, de fournir des précipités étrangers dont le poids viendrait s'ajouter à celui qui doit seul entrer en ligne de compte dans le calcul du glucoside.

RECHERCHE MICROCHIMIQUE DES GLUCOSIDES

Les méthodes chimiques ou biochimiques de recherche et de dosage des glucosides dans les végétaux sont, d'après ce qui précède, essentiellement variables suivant le glucoside auquel elles s'appliquent; il en est de même des recherches microchimiques qui, employées parfois à la recherche et même au dosage des glucosides, sont plutôt en général, d'une façon beaucoup plus opportune, utilisées à l'étude de la répartition et de la localisation de ces derniers dans les tissus végétaux.

Il n'entre pas dans mon intention d'exposer ici les diverses méthodes de recherche microchimique des glucosides, qui relè-

(1) C. Lebas, *Thèse doct. Univ. (Pharm.)*, 1911, Paris,

vent bien plutôt du domaine de la micrographie que de celui de la chimie et je ne m'arrêterai pas à la discussion des conclusions qui en ont été tirées relativement à l'état, de liberté ou de combinaison avec d'autres principes immédiats, sous lequel se présentent les glucosides dans les plantes. Pour l'étude de ces questions, je renverrai à un travail d'ensemble de A. Goris (1), dans lequel on trouvera tous les renseignements qui s'y rapportent.

Je veux seulement retenir ici un résultat du plus haut intérêt au point de vue de la physiologie végétale. Il a été fourni par les recherches classiques de L. Guignard (1890-1894) qui ont établi, d'une façon définitive, que, lorsqu'un glucoside existe dans une plante en même temps que le ferment susceptible d'en effectuer l'hydrolyse, glucoside et ferment sont contenus dans des cellules séparées : le broyage des tissus est absolument nécessaire pour déterminer la réaction mutuelle des deux principes considérés. L'exposé des recherches de Guignard montre l'impossibilité dans laquelle se trouve l'expérimentateur, en l'absence de réactions colorantes, de localiser dans la cellule même certains glucosides, telle, par exemple, l'amygdaline; la localisation ne peut alors être effectuée que par des moyens détournés, par exemple en faisant agir l'émulsine sur des fragments de tissu isolés par dissection fine et en constatant chimiquement, après l'action du ferment, la présence ou l'absence d'acide cyanhydrique.

Les recherches d'autres auteurs, inspirées des travaux de Guignard, n'ont fait que montrer la généralisation de cette loi que glucoside et ferment dédoublant existent toujours dans des cellules séparées et, souvent même, dans des portions de tissu absolument distinctes, susceptibles d'être isolées les unes des autres par dissection fine.

***

Lorsqu'un glucoside a été découvert dans une plante, lorsque son individualité chimique a été bien établie, il faut ensuite procéder à son étude chimique. Une première difficulté qui se présente, d'ordre matériel, est celle qui consiste à préparer ce glucoside en quantité suffisante; les laboratoires de recherches sont souvent bien mal outillés tant au point de vue de l'obtention de la matière première qu'à celui de l'extraction du glucoside de cette dernière; ce sont des moyens d'envergure industrielle que le tra-

(1) *Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux*, Paris, 1914.

vailleur devrait alors avoir à sa disposition pour faire une besogne fructueuse et, malheureusement, ces moyens lui font le plus souvent défaut.

Sans insister sur ce point, en nous tenant sur le terrain de la recherche scientifique pure, de très grandes difficultés apparaissent, qui tiennent à la diversité des glucosides et par suite à la variabilité de leur structure chimique.

Si l'étude de la fraction sucrée peut être abordée avec fruit par des chimistes familiarisés avec les recherches dans le groupe des sucres, — bien que même en ce domaine il y ait encore beaucoup de clarté à répandre, — l'aglycone, d'autre part, constitue dans les glucosides une partie de la molécule qui peut se rattacher aux fonctions chimiques les plus diverses et dont l'étude, pour chaque cas particulier, nécessiterait presque un chercheur spécialisé dans le cadre correspondant; les méthodes d'étude seront aussi différentes que possible d'un glucoside cyanhydrique des Rosacées à un glucoside anthraquinonique ou à un glucoside de la digitale ou des Strophanthus.

Alors que les alcaloïdes d'une même famille végétale peuvent fréquemment, sauf quelques unités disparates, être rassemblés dans un groupe chimiquement très homogène, c'est assez rarement qu'une pareille observation peut être faite pour les glucosides. On voit tel de ces derniers, comme l'aucubine, se rencontrer dans des plantes appartenant à des familles variées et éloignées les unes des autres ; d'autre part, dans une même famille, d'un genre à l'autre, les glucosides sont souvent différents. Cette diversité est peut-être d'ailleurs plus apparente que réelle, tenant à la pénurie des recherches dans un champ encore trop peu exploré.

En effet, on connaît cependant quelques séries de glucosides, pouvant être rapprochés les uns des autres pour former des groupes, qui, au point de vue chimique, présentent une structure analogue et qu'on retrouve d'autre part chez des végétaux appartenant à la même famille ou à des familles voisines.

Nous ne retiendrons ici que deux de ces groupes : 1° celui des glucosides dédoublables par l'émulsine, fournissant dans leur dédoublement du glucose-*d*, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique ; 2° celui des glucosides sulfurés, dédoublables par la myrosine.

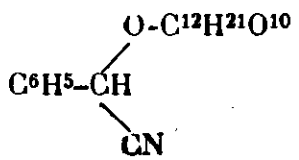
Glucosides à acide cyanhydrique. — Il existe beaucoup de végétaux susceptibles de fournir de l'acide cyanhydrique et, pour nombre d'entre eux, le glucoside spécifique générateur de cet

acide a été isolé (1). Mais nous n'envisagerons que les glucosides suivants, — amygdaline, isoamygdaline, amygdaline-*d*, amygdonitrile-glucoside, prulaurasine, sambunigrine, — qui hydrolysables par l'émulsine, fournissent tous, sous l'influence de ce ferment, du glucose, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique. L'étude comparée de ces divers glucosides a conduit à des résultats intéressants, en ce sens qu'elle a expliqué d'une façon complète les isoméries que présentent certains d'entre eux.

Ces glucosides peuvent être d'abord rangés en deux séries, suivant qu'ils fournissent dans leur dédoublement deux ou une seule molécule de glucose-*d*:

SÉRIE I.

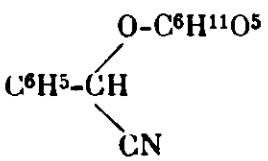
Amygdalines ou Phénylglycolonitrilebiosides, $C^{20}H^{27}NO^{11}$



	$[\alpha]_D$
Amygdaline (Robiquet et Boutron-Charlard, 1830).....	— 39°7
Isoamygdaline (H. D. Dakin, 1904).....	— 51,3
Amygdaline *d* (Walker et V. K. Krieble, 1909-1912).....	— 62,5

SÉRIE II.

Phénylglycolonitrileglucosides, $C^{14}H^{17}NO^{6}$



	$[\alpha]_D$
Amygdonitrileglucoside ou prunasine (Em. Fischer, 1895) ...	— 26°9
Prulaurasine (H. Hérissey, 1905)	— 52,7
Sambunigrine (Bourquelot et Danjou, 1905)	— 76,3

A l'appui des appellations de ces séries, je rappelle que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique *concentré et chaud*, les glucosides considérés se dédoublent en donnant de l'acide phénylglycolique $C^6H^5{<}^{CHOH}_{COOH}$ en même temps que de l'ammoniaque et du glucose-*d*. Ce sont donc des dérivés glucosiques du nitrile de

(1) Voir à ce sujet des articles de : P. GUÉRIN, *Revue scientif.* (3), 1907, t. 8, p. 65, 186. — EM. BOURQUELOT, *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1909, t. 30, p. 576; (7), 1918, t. 17, p. 359.

l'acide phénylglycolique. Mais on connaît trois acides phénylglycoliques, les acides phénylglycoliques gauche, inactif et droit. L'amygdaline et l'amygdonitrileglucoside donnent de l'acide phénylglycolique gauche; l'isoamygdaline et la prulaurasine de l'acide phénylglycolique inactif; l'amygdaline-*d* et la sambunigrine de l'acide phénylglycolique droit.

Si on envisage, d'autre part, comment ces composés dérivent les uns des autres, les faits connus peuvent se résumer dans le tableau suivant (voir p. 405).

D'après ces données, il conviendrait, en se basant sur la nature des acides phénylglycoliques fournis, d'appeler l'isoamygdaline amygdaline-*r* et l'amygdaline des amandes, la plus anciennement connue, amygdaline-*l* (Krieble); les amygdalines-*l*, *r* et *d* pourraient d'ailleurs être justement désignées sous les noms de *glucoprunasine*, *glucoprulaurasine* et *glucosambunigrine* (Em. Bourquelot).

A la lumière des relations qui viennent d'être exposés, Em. Fischer et M. Bergmann (1) ont réalisé les synthèses de l'amygdonitrileglucoside, de la prulaurasine et de la sambunigrine d'après le schéma suivant (voir p. 406).

La constitution de la vicianine (G. Bertrand, 1906) est différente de celle des glucosides cyanhydriques qui viennent d'être passés en revue. Si elle donne bien par hydrolyse de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque, elle fournit, en effet, d'autre part non pas du glucose-*d*, mais du vicianose. Mais si nous considérons que le vicianine donne, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, de l'acide phénylglycolique gauche, nous pouvons entrevoir la possibilité d'une série de glucosides isomères, comparable à celle qui se rattache à l'amygdaline ou à l'amygdonitrileglucoside.

De même, l'examen de la constitution d'un autre glucoside cyanhydrique, la dhurrine (Dunstan et Henry, 1902), nous conduit à une hypothèse analogue. La dhurrine ne diffère en effet des glucosides de la série de l'amygdonitrileglucoside qu'en ce que, dans ses produits d'hydrolyse fermentaire, l'aldéhyde benzoïque est remplacé par l'aldéhyde paraoxybenzoïque, ce qui permet de penser que la dhurrine est le dérivé d'un acide oxyphénylglycolique. Il se peut donc qu'il existe tout un groupe de dhurrines isomériques, différant des glucosides amygdaliques uniquement par un atome d'oxygène en plus.

(1) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 1047.

	I	II	III
	Correspondant à l'acide phénylglycolique *gauche*.	Correspondant à l'acide phénylglycolique *inactif*.	Correspondant à l'acide phénylglycolique *droit*.
Série I :	*Amygdaline*, donne par isomérisation (1) ↗	*Isoamygdaline*, donne par cristallisation partielle ↗	*Amygdaline d.*
	donne par hydrolyse partielle ↓	donne par hydrolyse partielle ↓	
Série II :	*Amygdonitrileglucoside*, donne par isomération ↗	*Prulaurasine*, fournie par isomération de la ↙	*Sambunigrine*

(1) Ces isomérisations sont réalisées en mettant le glucoside en présence d'une solution aqueuse de baryte très étendue.

Synthèses de l'amygdonitrileglucoside, de la prulaurasine et de la sambunigrine (Em. Fischer et M. Bergmann).

Ether éthylphénylglycolique-*d* et -*l* et acétobromoglucose

(par Ag^2O)

Ether tétracétylglucosidoéthylphénylglycolique-*d* et -*l*

$(C^2H^3O)^4C^6H^7O^5.O.CH(C^6H^5).CO^2C^2H^5$

(par NH^3)

Phénylglycolamide-*d* et -*l*

$C^6H^{11}O^5.O.CH(C^6H^5).CO.NH^2$

(par cristallisation dans la pyridine)

Phénylglycolamide-glucoside-*l* — Phénylglycolamide-glucoside-*d*

(par l'anhydride acétique en présence de pyridine)

Phénylglycolamide-tétracétyl-glucoside-l — Phénylglycolamide-tétracétyl-glucoside-*d*

(par $POCl^3$)

Phénylglycolonitrile-tétracétyl-glucoside-*l* — Phénylglycolonitrile-tétracétyl-glucoside-*d*

(par NH^3)

Phénylglycolonitrile-glucoside-*d* et -*l* (prulaurasine) — $C^6H^5-CH(O.C^6H^{11}O^5)(CN)$

(par cristallisation)

Phénylglyconitrile-*l* (Amygdonitrile-glucoside, prunasine). — Phénylglycolonitrile-*d* (Sambunigrine).

Il y a une trentaine d'années, on ne connaissait guère qu'un glucoside donnant de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque : l'amygdaline des amandes; actuellement, nous avons des connaissances très sûres et définitives sur toute une série de glucosides du même genre se rangeant autour de cette amygdaline et nous pouvons entrevoir l'existence de deux autres séries analogues.

Glucosides sulfurés. — Ces glucosides dont le premier connu est le myronate de potassium ou sinigrine, découvert par Bussy (1) dans les semences de moutarde noire, ont été surtout étudiés par Gadamer, au point de vue de leur constitution chimique qui présente d'étroits rapports de l'un à l'autre. Ce sont des glucosides de sénévols ou éthers de l'acide isosulfocyanique, dédoublables par la myrosine, ferment qu'on peut retirer de la graine de moutarde noire. Un certain nombre d'entre eux se trouvent à l'état naturel sous forme de sel de potassium (2).

Ils sont construits sur le type de la sinigrine :

$$\begin{array}{l} O\text{-}SO^2.OK \\ | \\ C\text{-}S.C^6H^{11}O^5 + H^2O \\ \| \\ N\text{-}C^3N^5 \end{array}$$

qui se dédouble en donnant du glucose-*d*, du bisulfate de potassium et du sénévol allylique, $C^3H^5.NCS$.

Je citerai parmi ce groupe :

La sinalbine $C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + 5H^2O$, glucoside des semences de moutarde blanche, dédoublable en glucose-*d*, sulfate acide de sinapine et de sénévol paraoxybenzylique :

$$C^6H^4 \begin{cases} OH_{(1)} \\ CH^2.NCS_{(4)} \end{cases}$$

La glucotropæoline $C^{14}H^{16}KNS^2O^9$, non isolée à l'état cristallisé, qui existe dans le *Tropaeolum majus* et le *Lepidium sativum*, dédoublable en glucose, bisulfate de potassium et sénévol benzylique $C^6H^5.CH^2.NCS$.

La gluconasturtiine $C^{15}H^{20}KNS^2O^9$, non obtenue à l'état cristallisé, fournissant du sénévol phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.NCS$.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* 1840, t. 26, p. 39.

(2) Il en est de même de l'atractylate de potasse $C^{30}A^{51}K^3S^3O^{18}$, glucoside retiré par Lefranc de la racine d'*Atractylis gummifera L.* (*Journ. de Ph. et de Ch.* (4), 1869, t. 9, p. 81; t. 10, p. 325).

L'essence de cochléaria naturelle étant le sénévol de l'alcool butylique secondaire, il y a lieu de présumer la présence du glucoside correspondant dans la plante même.

ROLE PHYSIOLOGIQUE DES GLUCOSIDES.

Les auteurs ne sont pas encore d'accord sur le rôle que jouent les glucosides dans la physiologie des organismes qui les renferment. A. Goris (1) a rassemblé en 1921 les diverses opinions qui ont cours à ce sujet, en même temps qu'il a indiqué la sienne propre. Nous allons rapidement examiner ces diverses opinions, en faisant, à l'occasion, quelques remarques personnelles à l'appui ou à l'encontre des hypothèses proposées.

On a voulu parfois attribuer aux glucosides, comme d'ailleurs aux alcaloïdes, un rôle de protection pour la plante qui les produit (Errera) ; cette hypothèse n'a pu tenir devant nombre de faits d'observation courante, qui attestent l'inefficacité des glucosides à ce point de vue : beaucoup de plantes contenant des glucosides sont cependant dévorées par les animaux, qui n'en éprouvent aucun dommage.

Actuellement, la discussion relative au rôle des glucosides porte sur la question de savoir si ceux-ci doivent être considérés comme des substances de réserve ou, au contraire, comme des produits d'excrétion rejetés du cycle nutritif, en un mot comme des substances de déchet.

Faire du glucoside une substance de réserve, c'est le considérer comme un véritable aliment qui sera utilisé par la plante à certaines périodes déterminées, quand les phénomènes vitaux, plus intenses, nécessiteront une nutrition plus abondante, par exemple, au moment de la formation des graines, de la germination, etc.

On peut d'ailleurs concevoir ce rôle d'aliment de deux façons ; ou bien la plante utilisera le glucoside dans son entier, sucre et aglycone, ou bien elle en utilisera seulement la partie sucrée ; le glucoside serait ainsi une sorte de substance glycogénique de nature spéciale, dont une portion seule servirait finalement à la nutrition.

Les recherches de Russell, poursuivies à l'aide de méthodes microchimiques sur les migrations des glucosides dans les végétaux, ont conduit cet auteur à considérer ces principes comme susceptibles, dans bien des cas, d'être repris par la plante et

(1) Le rôle des glucosides en biologie, *Revue génér. des Sciences*, 1921, t. 32, p. 337. — On trouvera dans cet article la bibliographie du sujet.

d'être utilisés pour sa nutrition. Les déplacements qu'éprouvent les composés glucosidiques au cours de la végétation, la concentration de ces principes pendant le repos hivernal en des organes déterminés, tels que rhizomes, bulbes et racines, leur présence fréquente dans les graines ne permettraient pas de considérer les glucosides comme de simples déchets : ce seraient, sinon des matières de réserve proprement dites, tout au moins des produits de l'activité cellulaire utilisables dans une certaine mesure. Russell a tiré, en outre, de ses recherches, deux conclusions intéressantes au point de vue pratique : en premier lieu, la teneur en principes glucosidiques augmente considérablement chez les plantes que l'on soustrait à l'action de la lumière, soit en les faisant végéter à l'obscurité, soit en procédant à l'opération du buttage ; en second lieu, le maximum de concentration de ces principes s'observe en hiver dans les parties souterraines.

Les méthodes microchimiques, basées sur l'observation de colorations plus ou moins intenses et plus ou moins étendues ne peuvent évidemment pas conduire à une détermination exacte de la quantité du principe immédiat qu'elles décèlent. Mais le dosage précis des glucosides a pu, dans certains cas, être réalisé à l'aide de méthodes biochimiques. J. Vintilesco, expérimentant sur diverses espèces de troènes, a montré ainsi que la syringine, qui se trouve en quantité assez grande dans les feuilles en hiver, tend à disparaître, en même temps que le sucre de canne, vers l'époque où les feuilles vont tomber. Aussi, pense-t-il que la syringine doit être considérée comme le sucre de canne, non pas comme un déchet de l'activité végétale, mais plutôt comme une matière de réserve que la plante utilise dans une certaine mesure. Des faits analogues ont été mis en lumière par Bourquelot et Vintilesco, au cours de la maturation de l'olive; ils concluent que le glucoside de celle-ci, l'oleuropéïne, n'apparaît nullement comme un déchet de la plante. Il y a évidemment des espèces végétales, comme la gentiane jaune et la ményanthe, dans lesquelles la variation des principes glucosidiques est peu accentué au cours de la végétation; ce sont là des cas dont on ne peut tirer aucune conclusion, pas plus que la présence de sucre en quantité notable dans le péricarpe des fruits mûrs, qui n'a plus aucune importance physiologique pour la plante, ne saurait constituer un argument pour considérer, d'une façon générale, le saccharose comme un principe de déchet des végétaux,

A l'appui de l'opinion qui ne considère pas les glucosides comme de simples déchets, on peut invoquer les résultats des recherches

des auteurs qui ont cherché à utiliser les glucosides à la nutrition des moisissures. Puriewitsch (1897-1898) a étudié le développement de l'*Aspergillus niger*, du *Penicillium glaucum* et de l'*Aspergillus glaucus* sur des solutions nutritives dans lesquelles l'hydrate de carbone était constitué en partie ou en totalité par des glucosides comme la salicine, l'hélicine, l'arbutine, la coniférine, l'esculine, la phloridzine, l'hespéridine, l'amygdaline. Il a constaté que le mycélium augmente de poids lorsqu'il végète à la surface de la plupart des solutions de glucosides; toutefois, il en est autrement avec l'hélicine (1), le mycélium étant rapidement tué par l'aldéhyde salicylique résultant du dédoublement du glucoside. D'après Puriewitsch, la décomposition des glucosides par les champignons donne du glucose immédiatement assimilé; quant aux autres composés résultant du dédoublement, ceux provenant de certains glucosides seraient toxiques pour la plante; avec d'autres glucosides, ils pourraient être assimilés lentement par le mycélium, après la disparition du glucose. Retenons cette observation extrêmement importante que, pour ce qui est de l'amygdaline, la décomposition du glucoside par la moisissure qui s'en nourrit s'effectue d'une façon toute spéciale : à aucun moment, on ne trouve, dans le liquide de culture, d'acide cyanhydrique ou d'aldéhyde benzoïque; la consommation de l'amygdaline par la moisissure paraît se faire suivant un processus de dédoublement comparable à celui qui résulte non de l'action des acides, mais de celle des alcalis sur le glucoside. Il est bien vraisemblable que dans les plantes vivantes, les glucosides à composants toxiques subissent des dédoublements tout autres que ceux que nous pouvons produire *in vitro*, de manière à pouvoir être utilisés sans dommage par le végétal qui les a produits.

Il n'est donc pas nécessaire, pour qu'un glucoside soit assimilé par les moisissures, que le sucre en soit dédoublé de la façon habituellement provoquée par les ferments ou les acides et il n'est pas exact de prétendre, comme le font certains auteurs, que l'aglycone du glucoside ne pourra jamais être utilisé. Il est vrai que, par contre, d'autres chercheurs font jouer à l'aglycone de certains glucosides, les glucosides cyanhydriques par exemple, un rôle extrêmement important; dans le cas de ces derniers composés, l'acide cyanhydrique qu'ils contiennent en puissance devrait être considéré comme un terme de passage de l'azote minéral à l'azote

(1) Remarquons que l'hélicine, obtenue artificiellement par oxydation de la salicine, est un composé qui ne se rencontre pas dans la nature.

albuminoïde ; nous ne faisons que signaler ce point capital de biologie végétale sans pouvoir nous y arrêter.

Certains de ceux qui prétendent que le glucoside n'est aliment que par sa partie carbonée, admettent, en dernier ressort, que précisément sa formation n'a d'autre but que de mettre en réserve le sucre en vue d'une utilisation ultérieure et que, ce sucre étant libéré, le noyau aglyconique se combinera à d'autre sucre pour se transformer de nouveau en glucoside (Pfeffer, Weewers). On expliquerait ainsi les variations diurnes et nocturnes de divers glucosides dans certaines parties du végétal, comme les feuilles et les écorces.

Toutes les données qui précèdent amènent à conclure que les glucosides peuvent rentrer, au moins par leur portion sucrée, dans le cycle de la nutrition de la plante, mais dans l'hypothèse du « glucoside, substance de déchet », il n'y aurait là « qu'une réaction secondaire, qu'un phénomène accessoire et accidentel ». Pour A. Goris, partisan de cette hypothèse, « les glucosides sont des produits pour lesquels le glucose ou les hydrates de carbone qui se combinent au dérivé benzénique jouent un rôle de *solubilisateur* de ces corps ; ils facilitent la mobilisation de ces composés gênants et quelquefois même nocifs pour les cellules, et deviennent ainsi les *convoyeurs* de ces résidus. Ils les transportent vers les parties les plus externes, où ces résidus s'oxydent après dédoublement ». Cette « mobilisation des déchets de l'activité cellulaire » serait comparable à celle qui se fait, sous forme de combinaisons glycuroniques, pour de nombreux composés toxiques introduits dans l'organisme animal.

A notre avis, les conclusions des auteurs qui s'accordent à considérer les glucosides comme des matières de réserve sont justifiées dans un grand nombre de cas. De là à considérer tous les glucosides comme matériaux de réserve, il y a évidemment un abîme ; ces principes, considérés individuellement, sont souvent si différents les uns des autres, qu'il est parfaitement rationnel de ne pas leur attribuer à tous le même rôle physiologique ; c'est ainsi que, dans le cas des glucosides résineux des Convolvulacées, il paraît bien plutôt s'agir de produits d'excrétion que de matériaux utilisables pour la nutrition du végétal. En cette matière, comme en beaucoup d'antres, il faut se garder d'hypothèses généralisatrices qui, à vouloir englober tous les faits, risquent de se trouver en défaut pour certains de ces derniers.

Malgré une assertion souvent répétée, qui apparaît de plus en plus en contradiction avec l'expérience, un grand nombre de

graines renferment des glucosides en proportion notable; c'est le cas, par exemple, des graines de certaines tribus de Rosacées (amygdaline), des semences d'*Aucuba japonica*, qui contiennent parfois jusqu'à plus de 7 grammes d'aucubine pour 100 grammes de graine fraîche, ce qui représente plus de 18 0/0 de l'organe sec, etc.

L. Guignard (1) a fait des recherches touchant le sort des glucosides des graines pendant la germination; ses expériences ont porté sur la linamarine ou phaséolunatine contenue dans les semences de *Phaseolus lunatus*. Au cours de la germination faite à l'obscurité, il a constaté qu'au bout d'un mois le tiers du glucoside initial était disparu; à la lumière, on observe également une diminution mais, celle-ci est plus faible, car alors, sous l'influence de la chlorophylle, il y a régénération d'une partie du glucoside disparu; en aucun cas, la présence d'acide cyanhydrique n'a été constatée. C'est donc que le dédoublement se fait suivant un mécanisme différent de celui provoqué par l'enzyme hydrolysant, ou bien que l'acide cyanhydrique libéré par ce dernier entre immédiatement dans de nouvelles combinaisons.

Ces résultats cadrent bien peu avec l'hypothèse du « glucoside déchet »; c'est bien dans des recherches analogues à celles de L. Guignard, instituées sur des semences appropriées, qu'il semble qu'il faille chercher une réponse décisive. Mais dès maintenant, nous basant sur les faits déjà connus et insistant, en particulier, sur ce fait que les glucosides apparaissent en plus forte proportion dans les organes jeunes (2), il nous parait impossible, dans nombre de cas, de ne pas considérer certains glucosides déterminés comme étant, au premier chef, des aliments de réserve.

IMPORTANCE PRATIQUE DES GLUCOSIDES.

Les glucosides jouent un rôle important dans la genèse de nombreux principes immédiats, qu'on peut isoler des végétaux et qui ont une grande importance pratique. Ils sont en particulier les générateurs d'un grand nombre d'essences qui ne préexistent pas dans la plante et qui n'apparaissent que par dédoublement d'un

(1) *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 1023.

(2) Ainsi, des feuilles très jeunes d'aucubine, sortant du bourgeon, contiennent 10gr,97 d'aucubine pour 100 d'organe frais; des feuilles vieilles, près de tomber, n'en contiennent que 3gr,61 (C. Lebas, *Thèse doct. Univ.* (*Pharm*)., Paris 1911, p. 54).

glucoside sous l'influence d'un ferment spécifique ; c'est là le mode de formation des essences d'amande amère, de moutarde, de cochléaria, de cresson, de gaulthérie, de benoite, etc., et aussi de nombreux produits odorants comme la coumarine et, à peu près sûrement, la vanilline. La plupart de ces principes ou des constituants principaux de ces essences sont maintenant obtenus artificiellement par des procédés purement chimiques, mais ils ont été généralement découverts dans la nature, au cours de traitements variés qu'on faisait subir aux plantes qui contenaient leurs générateurs ; et, pendant longtemps, on n'a pu se les procurer qu'en recourant à ces végétaux.

Pendant la vie même de la plante, des glucosides sont susceptibles de fournir par dédoublement des corps de la série aromatique, facilement oxydables, sous l'influence des oxydases si répandues dans le monde végétal, pour donner des principes colorés, le plus souvent insolubles et susceptibles de se fixer sur les tissus végétaux. Il n'y a aucun doute qu'il faille rattacher à un tel mécanisme les variations saisonnières de teinte du feuillage et de l'écorce et aussi la formation de beaucoup de matières colorantes chez les végétaux. Est-il besoin d'insister sur l'importance industrielle de certains glucosides, générateurs de ces matières colorantes, tels que l'acide rubérythrique, l'indican, le quercitrin, etc. ?

C'est à la présence de glucosides que nombre de plantes doivent leur utilisation en thérapeutique. La diversité de ces principes a permis de les utiliser en vue des médications les plus variées : ainsi, à côté de glucosides purgatifs, nous avons à notre disposition des glucosides cardiotoniques tels que la digitoxine et l'ouabaïne, d'une activité physiologique comparable à celle des alcaloïdes les plus toxiques, comme l'atropine et l'aconitine.

En terminant, je m'excuse de n'avoir guère pu que tracer les grandes lignes d'un sujet dont l'étendue et la complexité prêteraient à de longs et suggestifs développements. Puissé-je avoir réussi à remplir la tâche que je m'étais assignée, de dégager et de vous présenter, aussi clairement qu'il était en mon pouvoir, ce qu'il y a de général et d'essentiel dans le chapitre si vaste des glucosides.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1923.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. J. Pierre HENRY, licencié ès sciences, 19, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris, 5e.

M. Henri LAFUMA, licencié ès sciences, 27, quai de la Tournelle, Paris, 5e.

M. Alfred MULLER, ingénieur-chimiste, 6, rue Léopold-Robert, Paris, 14e.

M. André CHARRION, préparateur à la Sorbonne, 14, rue Rosa-Bonheur, Paris, 15e.

M. Roger BOUSSU, licencié ès sciences, 132, rue Blomet, Paris, 15e.

M. Gérard H. LAFONTAINE, ingénieur-chimiste, 49, rue Bonaparte, Paris, 6e.

M. Paul RIOU, professeur à l'École des Hautes Études commerciales de Montréal (Canada), 26, rue Servandoni, Paris, 6e.

M. Eugène DELAUNEY, licencié ès sciences, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e.

M. Paul MONDAIN-MONVAL, ingénieur-chimiste, 151 *bis*, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.

M. Raoul CROS, pharmacien, hôpital Tenon, Paris, 20e.

M. François SALMON LEGAGNEUR, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste diplômé E. P. C. I., 77, boulevard Malesherbes, Paris, 8e.

M. Paul VÉZINET, licencié ès sciences et en droit, ingénieur diplômé I. C. P., 6, rue Dante, Paris, 5e.

Mlle Marie CLERGEOT, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste diplômé E. P. G. I., préparateur à l'École de Physique et de Chimie.

Sont nommés membres non résidants :

M. Paul LAFFITTE, préparateur à la Sorbonne, 18, rue Bapst, à Asnières (Seine).

M. Ladislas LOSKIEWICZ, ingénieur métallurgiste, Académie des mines de Cracovie (Pologne).

M. Émile MONTIGNIE, pharmacien de 1re classe, à Tourcoing, 118, rue de Dunkerque.

M. E. BRINER, professeur de chimie théorique et pratique à l'Université de Genève.

M. Jean MICHAUD, licencié ès sciences, préparateur de chimie à la Faculté des Sciences (Institut du Pin), 24, cours Georges-Clemenceau, à Bordeaux.

M. Roger UZAC, licencié ès sciences, préparateur de chimie à la Faculté des Sciences (Institut du Pin), 26, rue de Rivière, Bordeaux.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Georges PICHARD, ingénieur-chimiste I. G. P., 166, route Nationale, à Viroflay, présenté par MM. l'abbé HAMONET et V. AUGER.

M. Marcel MAILLAND, préparateur à l'École de brasserie, 1, rue Grandville, à Nancy, présenté par MM. GUNTZ et COURTOT.

M. D. PANAÏTOPOL, ingénieur-chimiste, Comuna Crampoia, Jud. Olt., Pringara, Roumanie, présenté par MM. MARTINET et BARLOT.

M. ESTÈVE, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, pharmacien des Hôpitaux, présenté par MM. BARTHE et DENIGÈS.

M. MOKRAGNATZ, Dr de l'Université de Paris, 69, Dusanowa, Belgrade, Serbie, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

M. René VIVARIO, chargé de cours à l'Université de Liège, 24, rue Duvivier, Liège, présenté par MM. G. BERTRAND et DESGREZ.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La vie des atomes, de Boutaric.

L'Allemagne nouvelle, de Victor Camhon.

Manuel pratique de la fabrication des encres, de L. Desmarest et S. Lehner.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 335, par MM. Courtot et Rodier, à la date du 12 février 1923,

N° 336, par M. Gault, à la date du 17 février 1923,

N° 337, par MM. Max et Michel Polonowski, à la date du 17 février 1923,

N° 338, par MM. Rosset et Winter, à la date du 22 février 1923.

M. le Président signale, parmi les ouvrages reçus, le premier Rapport de la Commission internationale des Éléments chimiques. Ce rapport sera publié au *Bulletin*.

Questions de technique dans l'étude de la cémentation métallique.

M. Weiss, en son nom et celui de M. Laffitte, expose ce qui suit :

Les trompes à vapeur de mercure fonctionnant sur le vide préliminaire de la trompe à eau. — Cette étude, faite en 1921, a été entreprise pour déterminer les meilleures formes de trompes à vapeur de mercure (inventées par Gaède et Langmuir), susceptibles de fonctionner sur le vide préliminaire de la trompe à eau ($3^{cm},5$ dans les plus mauvaises saisons).

Le vide final obtenu dépend :

1° Du débit de vapeur de mercure.

Ce débit a une valeur optima : 2 cm. de mercure de pression quand le vide préliminaire est du 1/40 de mm.; 12 cm. de mercure quand il est de 3 cm.

2° Du vide préliminaire.

La courbe du vide final en fonction du vide préliminaire varie d'une manière extrêmement rapide;

3° De la forme des ajutages.

Cette forme est à peu près indifférente par les bons vides préliminaires. Elle est de première importance pour les vides de l'ordre de quelques centimètres.

La meilleure forme d'ajutages obtenus au moyen de tubes cylindriques a été déterminée.

Le résultat de cette étude a abouti à la construction d'une pompe à double corps, fonctionnant sur le même réservoir de mercure, et en série l'un sur l'autre.

On a fait fonctionner cette trompe pendant la séance. Elle donne en 1 minute, dans un récipient de 500 cc., un vide où la décharge d'une bobine de Rumkorf ne passe plus, $< 1/1.000$ de mm., ceci avec un vide préliminaire de $3^{cm},5$.

Ces trompes à vide préliminaire peu accentué sont particulièrement aptes à recueillir les gaz d'un corps chauffé dans le vide.

Thermostats à ébullition de liquides.

1° *Thermostat à vapeur de soufre.* — Les auteurs décrivent une étuve à soufre fonctionnant sous pression variable, permettant de réaliser pendant des mois les températures comprises entre 350° et 445° à moins de 1 degré près.

La principale difficulté à vaincre a été de construire l'appareil de manière que, sans le démonter, on puisse le mettre en marche et l'arrêter sans qu'il se brise sous l'action de la transformation allotropique du soufre à l'état solide.

On donne la courbe de variation de la température d'ébullition en fonction de la pression.

2° *Thermostat à vapeur de mercure.* — Un thermostat analogue a été monté pour la vapeur de mercure.

On donne la courbe des températures d'ébullition en fonction de la pression. Les auteurs montrent la nécessité d'entourer l'appareil d'un calorifuge important pour éviter une mauvaise répartition de la température ;

3° *Thermostats à liquides organiques.* — Il y a nécessité de réfrigération à circulation d'eau; ce qui est un gros ennui pour des appareils destinés à fonctionner sans surveillance.

De plus les corps organiques se décomposent par une longue ébullition. Surtout, un certain nombre d'entre eux doivent être proscrits, car malgré l'usage de calorifuges, on ne peut obtenir une température constante dans l'espace utilisé.

Le dédoublement des acides méta et para-nitrophénoxypropioniques.

M. Fourneau et Sandulesco communiquent les résultats d'un travail sur le dédoublement des acides nitrophénoxypropioniques méta et para.

Le tableau ci-après fournit les données essentielles relatives au dédoublement des acides ortho, méta et para-nitrés.

Alcaloïdes employés.	Acide nitro-phénoxypropionique		
	ortho.	méta.	para.
Cinchonine + 226°,5	Acide droit (excellents R^{ts})	Précipité huileux	Acide gauche (très mauvais R^{t})
Strychnine — 109°,8	Acide droit (excellents R^{ts})	Acide gauche (excellents R^{ts})	Pas de dédouble^{mt} cristaux
Brucine — 80°	Pas de dédouble^{mt} cristaux	Pas essayé	Pas de dédouble^{mt} cristaux
Quinidine + 236°,77	Précipité huileux	Précipité huileux	Acide droit très pur
Yohimbine + 56°	Acide droit (excellents R^{ts})	Pas essayé	Acide gauche (très bons R^{ts})

Propriétés des 3 acides nitrés.

Racémique	P. F. = 156-157°	P. F. = 109-110°	P. F. = 130-140°
Actif	P. F. = 111-112°	P. F. = 101-102°	P. F. = 89-90°
$(\alpha)_D$ =	± 166°,25	± 51°,87	± 53°,7

Phénoxypropionique..... ± 39°,3

Le phényléthinyl-diphénylcarbinol et ses dérivés.

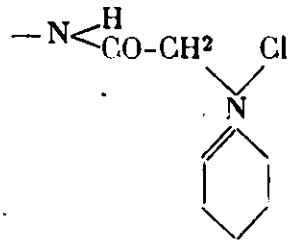
MM. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. M. Mackall, en vue de l'obtention et de l'étude du radical libre $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C{\equiv}C \\ C^6H^5\text{-} \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\text{—}$, ont étudié les réactions du phényléthinyl-diphénylcarbinol $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C{\equiv}C \\ C^6H^5\text{—} \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-OH}$, et de ses éthers chlorhydrique et bromhydrique, qui ont été préparés, à cet effet, pour la première fois.

Un mémoire sur ce sujet paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Colorants azoïques dérivés de sels de pyridinium chloracétylaminés.

A la suite de la publication de de Barry Barnett et W. Cook (*Journ. of. Chem. Soc.*, 1922, p. 792, Ch. Marschalk expose ses

anciens travaux effectués en 1913 sur un nouveau groupe de colorants basiques de la série anthraquinonique. Ces colorants sont caractérisés par les groupements :



fixés directement sur le noyau anthraquinonique ou dans une chaîne latérale. Ils sont préparés par un traitement des dérivés chloracétylaminés correspondants par la pyridine à l'ébullition.

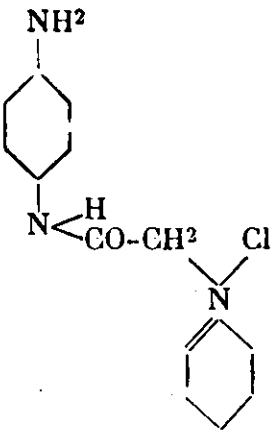
Certains dérivés α-amino-anthraquinoniques se cyclisent simultanément en dérivés de l'anthrapyridone.

Ces colorants sont décrits dans le brevet allemand D. R. P. 290984 By cité également par de Barry Barnett dans son livre *Anthracene and anthraquinone*, p. 291.

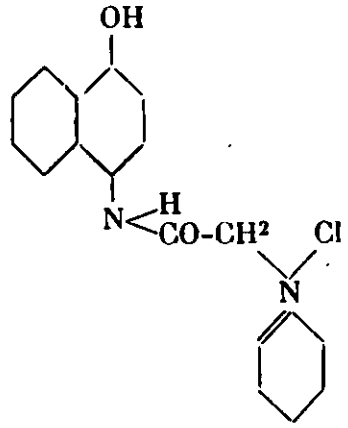
Marschalk signale quelques transformations de ces combinaisons entre autre la stabilité remarquable de certaines α-chloracétylaminoanthraquinones envers l'acide sulfurique concentré qui dépasse de beaucoup celle des acétylaminoanthraquinones correspondantes.

En 1920, il applique le même principe de synthèse à la préparation de colorants azoïques basiques et réussit contrairement aux conclusions de Barry Barnett et W. Cook à synthétiser des colorants intéressants du point de vue pratique et à trouver des méthodes de préparation industriellement réalisables.

La méthode la plus simple pour préparer ces colorants est basée sur la synthèse d'amines diazotables telles que le chlorure de *p*-amino-acétanilide-pyridinium, ses isomères et ses analogues :



et de phénols ou naphtols capables de copuler avec des diazos tels que le chlorure de 1-oxy-4-acétonaphtalide-pyridinium :



M. Marschalk a ainsi préparé toute une série de colorants azoïques basiques teignant le coton tanné, la laine, la soie et le cuir. Il a également synthétisé des colorants polyazoïques dont certains ont la propriété de teindre le coton et la laine en bain acide minéral et peuvent servir à la teinture des tissus mi-laine.

Les travaux sur les colorants azoïques basiques ont été effectués dans les laboratoires de recherche de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques.

SÉANCE DU VENDREDI 9 MARS 1923

Présidence de M. Bougault, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Georges Pichard, ingénieur-chimiste I. C. P., 166, route Nationale, à Viroflay.

M. Marcel Mailland, préparateur à l'École de brasserie, 1, rue Grandville, à Nancy.

M. D. Panaïtopol, ingénieur-chimiste, Comuna Crampoia, Jud. Olt., Pringara, Roumanie.

M. Estève, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, pharmacien des Hôpitaux.

M. Mokragnatz, Dr de l'Université de Paris, 69, Dusanowa, Belgrade, Serbie.

M. René Vivario, chargé de cours à l'Université de Liége, 24, rue Duvivier, Liége.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Maurice Bourguel, préparateur à l'École normale supérieure, présenté par MM. Lespieau et Faillebin.

M. Claude Michel, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences physiques, 5, square du Croisic, Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

M. Jacques Errera, Dr ès sciences, 5, avenue Victor-Emmanuel-III, Paris, présenté par MM. Cathala et Fréjacques.

M. Henri Landrin, ingénieur-chimiste, 76, rue d'Amsterdam, Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Chopin, ingénieur-chimiste, 61 A, boulevard des Dames, à Marseille, présenté par MM. Abribat et Berg.

M. A. Berlande, chef des travaux de chimie générale à la Faculté des Sciences d'Alger, El-Biar-Alger, présenté par MM. J.-A. Muller et R. Marquis.

M. G. Chapas, licencié ès sciences, mathématiques et physiques, chargé de cours à la Faculté catholique des Sciences, 25, rue du Plat, à Dijon, présenté par MM. A. Collet et Pelletier.

M. Albert Houssiau, pharmacien-chimiste, chef du service chimique à la distillerie de Ruysbrœck, présenté par MM. E. Fourneau et R. Marquis.

M. Ville Du Bois, directeur de la Société anonyme « Distillerie de Ruysbrœck, 110, avenue de Longchamps, à Bruxelles, présenté par MM. E. Fourneau et R. Marquis.

M. Dony-Hénault, professeur à l'Université de Bruxelles, 29, boulevard Charlemagne, présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Notice nécrologique de Emilio Nœlting, par Frédéric Reverdin et Aimé Pictet.

Microanalyse élémentaire quantitative simplifiée, par J. V. Duhsky.

Dizionario di merceologia e di Chimica applicata, de G. Vittorio Villavecchia. (*Editeur* : Ulrico Hœpli à Milan).

La Chambre syndicale des Chocolatiers de France a fait parvenir le document suivant :

« La Chambre syndicale des Chocolatiers de France fonde un prix de 20.000 francs destiné à récompenser les travaux relatifs à

la caractérisation des matières grasses ajoutées frauduleusement au cacao et au chocolat.

Les procédés présentés dans ce but devront réaliser les conditions suivantes :

1° Caractériser nettement la présence des matières grasses autres que le beurre de cacao;

2° Permettre une évaluation approximative de la proportion de ces matières grasses étrangères;

3° Etre pratiques, c'est-à-dire pouvant être facilement appliqués dans tous les laboratoires.

Les travaux devront être adressés avant le 31 décembre 1923, au Président de la Chambre syndicale, 56, rue de Châteaudun, à Paris. Ils seront soumis à un jury composé de savants autorisés, qui examinera les procédés et proposera à la Chambre syndicale l'attribution ou le partage du prix.

Le délai de dépôt des travaux fixé ci-dessus pourra au besoin être prolongé par la Chambre syndicale.

La Chambre syndicale mettra à la disposition des personnes qui désireraient étudier cette question des échantillons de beurre de cacao pur, des tourteaux de cacao et des matières grasses pouvant servir à effectuer la falsification des cacaos et chocolats.

Adresser les demandes au Président de la Chambre syndicale, 56, rue de Châteaudun, Paris. »

Les questions de technique dans l'étude de la cémentation métallique. 3° La thermostatique de longue durée des fours électriques à résistance.

M. H. Weiss au nom de M. P. Henry et au sien expose ce qui suit :

Les dispositifs thermostatiques des fours électriques à résistance sont des thermomètres à dilatation au moyen desquels on actionne un relai. Celui-ci ajoute ou retranche une résistance en série sur le circuit du four.

Au-dessous de 350° ces réservoirs contiennent du mercure.

Au-dessus, l'on est obligé d'avoir recours à des thermomètres à gaz; mais il faut employer un dispositif pour éliminer les variations de la pression atmosphérique. Les réservoirs d'abord en verre, sont en porcelaine ou en silice transparente au-dessus de 600°.

Les auteurs décrivent le modèle employé au *National Physical Laboratory* de Teddington depuis 1907. L'index de mercure, pressé par l'air du thermomètre est retenu dans un tube en U d'assez gros diamètre ; on évite ainsi dans une certaine mesure l'influence du salissage du mercure. La seconde branche du tube en U est mise en communication avec une capacité close contenant du gaz à température constante (un réservoir placé dans un Dewar, contenant de la glace fondante).

Cet appareil donne de très bons résultats dans les conditions où il est employé, mais dans nos laboratoires alimentés par un secteur électrique à voltage peu constant et où la température varie de manière importante entre la nuit et le jour, il se produit des perturbations importantes.

Il est montré un appareil où la deuxième branche du tube en U se prolonge en un baromètre à mercure où le vide au-dessus de la colonne n'est pas parfait. Le degré de vide est choisi de manière à éliminer l'influence de la température de la salle, sur la colonne de mercure et sur les espaces nuisibles.

Pour atténuer les variations du voltage du secteur, il est fait usage de résistances en fer dans l'hydrogène, telles qu'elles étaient employées dans les lampes Nernst. Leur emploi comme seul régulateur de température des fours a déjà été signalé par M. Garvin (*Bulletin de la Société française de Physique 1922*).

Il est fait description et discussion du meilleur montage à employer.

Il est également discuté le principe d'après lequel les fours doivent être construits pour assurer une bonne régulation.

Sur les alcoylglycérines : caractérisation ; quelques éthers, quelques dérivés glycidiques.

M. R. Delaby a effectué sur les alcoylglycérines les nombreuses réactions d'identification de la glycérine proposées par M. G. Denigès.

Il a constaté que quelques-unes seulement restaient spécifiques, mais suffisaient à la caractérisation rigoureuse de la glycérine ordinaire.

Il expose ensuite la préparation des dibromhydrines, des tribromhydrines et des épibromhydrines des alcoylglycérines ; puis celle des tribenzoïnes des méthyl- et éthylglycérines.

Le mémoire détaillé paraitra au *Bulletin*.

Autoxydation et action antioxygène.
Essai sur le mécanisme de l'action antioxygène.

MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse se sont préoccupés, dès le début de leurs recherches sur les antioxygènes, de pénétrer le mécanisme de l'action mystérieuse de ces corps. Ils avaient envisagé, à cet effet, diverses hypothèses dont certaines ont été proposées depuis par quelques savants lors de la discussion qui s'ouvrit spontanément à propos de la première communication sur les antioxygènes.

Aujourd'hui, sans prendre position dans le débat, ils apportent comme nouvel élément de discussion une théorie qu'ils ont conçue de bonne heure et qui leur a surtout servi de guide dans l'orientation de leurs travaux.

MM. Moureu et Dufraisse admettent que les antioxygènes agissent en catalysant la réaction inverse de la formation du peroxyde $A[O^2]$, lequel résulte de l'union du corps autoxydable A avec une molécule d'oxygène libre O^2. (Les crochets [ ] autour de l'oxygène indiquent qu'il s'agit d'oxygène actif). Les auteurs interprètent cette catalyse en supposant que le peroxyde $A[O^2]$ oxyde l'antioxygène B avec formation du peroxyde B[O], tandis qu'il se transforme lui-même en un autre peroxyde A[O]. Les deux peroxydes A[O] et B[O] étant antagonistes se détruisent mutuellement, comme le fait a été observé pour de nombreux peroxydes antagonistes, avec régénération des trois molécules A, B et O^2 dans leur état primitif. Les trois équations ci-dessous résument l'idée que les auteurs se font de l'action antioxygène :

$$A + O^2 = A[O^2] \quad A[O^2] + B = A[O] + B[O] \quad A[O] + B[O] = A + B + O^2$$

Cette théorie fait prévoir de multiples conséquences; en voici quelques-unes :

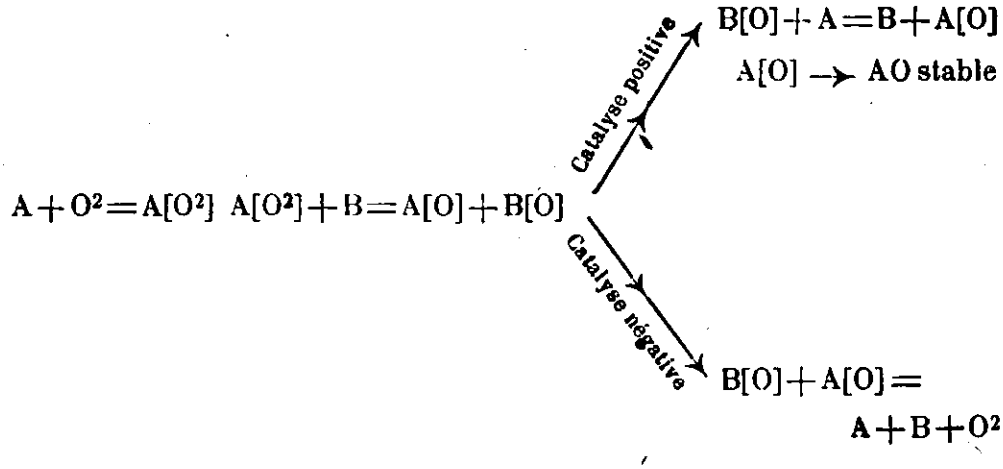
1° La propriété antioxygène ne peut appartenir qu'à des corps oxydables. En conséquence, un élément oxydable, comme l'iode, doit présenter la propriété antioxygène;

2° Le pouvoir antioxygène doit augmenter avec l'affinité de B pour l'oxygène. Toutefois il doit y avoir une limite supérieure, dépendant, entre autres conditions, de l'oxydabilité propre du corps autoxydable A. En conséquence, l'iode doit être plus antioxygène que le brome et surtout que le chlore ou le fluor;

3° Tout corps oxydable doit pouvoir, *dans des circonstances favorables*, présenter la propriété antioxygène, qui serait ainsi une propriété générale de toute matière oxydable, les conditions favo-

rables variant seules pour chaque corps. En conséquence, un corps peut être son propre antioxygène, et l'oxygène lui-même, étant oxydable (l'ozone, O^3 n'est autre qu'un peroxyde d'oxygène $O^2[O]$), doit pouvoir, dans certains cas, fonctionner comme antioxygène. Ces deux dernières conséquences sont illustrées par l'analyse très subtile qu'a faite M. Delépine des autoxydations de composés sulfurés ainsi que de l'autoxydation du phosphore ;

4° Le même catalyseur B doit pouvoir fonctionner aussi bien comme catalyseur positif que comme catalyseur négatif, le sens de la catalyse étant réglée par le fait que le peroxyde B[O] attaque le peroxyde A[O] de préférence au corps A lui-même, ou inversement :



On devra, en outre, s'attendre, dans certains cas, à observer, au cours des mêmes expériences, des *inversions de catalyse*, le même catalyseur fonctionnant tantôt comme négatif, tantôt, par suite de variations imperceptibles des conditions, comme positif.

A la suite de la communication de MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, une discussion s'ouvre, à laquelle prennent part MM. Darzens et Job.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1923

Présidence de M. Seyewetz, *président.*

Recherches sur le tannage au chrome.

MM. L. Meunier et Chambard, après avoir exposé rapidement la technique de cette importante fabrication, développent les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude du tannage au chrome à un bain.

Les bains de tannage utilisés dans cette méthode sont constitués par des solutions de sel chromique, dites basiques, c'est-à-dire contenant une partie de l'hydrate chromique, à l'état peptisé, dans un excès de sel normal. La basicité de ces bains, au point de vue technique, est représentée par la quantité d'oxyde de chrome existant à l'état peptisé pour 100 parties d'oxyde de chrome total. Les bains pratiquement employés ont une basicité égale, en moyenne, à 35.

Les expériences des auteurs ont porté sur des solutions obtenues en ajoutant du carbonate de soude, en quantité calculée, dans des solutions d'alun de chrome normales. Ils ont construit des courbes d'absorption de l'acide sulfurique et de l'oxyde de chrome par la peau, et ils ont constaté :

1° Que pendant toute la durée du tannage, il y avait fixation simultanée d'oxyde de chrome et d'acide sulfurique ;

2° Que la basicité du bain résiduaire commence par augmenter au début du tannage, puis elle diminue progressivement pour devenir sensiblement constante ;

3° Que les courbes de fixation de l'acide sulfurique et de l'acide de chrome tendent, au bout d'un certain temps, à devenir parallèles à l'axe des X ;

4° Si on renouvelle plusieurs fois la liqueur primitive de tannage, on arrive à une saturation de la peau en oxyde de chrome, et cette saturation est indépendante de la concentration de la liqueur de tannage.

Les peaux tannées devant toujours être soumises ultérieurement à l'action d'une émulsion grasse, préparée avec emploi du savon comme colloïde protecteur, il est indispensable de faire subir à la peau tannée une neutralisation partielle, à l'aide d'un alcali faible, ou mieux, d'un sel alcalin.

Les auteurs ont étudié l'emploi de toute une série de substances dans ce but. Ils ont constaté :

1° Que si le sel alcalin employé est un sel à acide faible, soluble ou volatil, comme le bicarbonate de soude ou le borax, la neutralisation peut être intégrale et tout l'acide sulfurique contenu dans la peau passe dans le bain à l'état de sulfate alcalin ;

2° Que si l'acide du sel est faible et insoluble, comme dans le cas du silicate de soude, ou dans le cas des savons, la neutralisation est accompagnée de l'adsorption d'une quantité correspondante de l'acide du sel (silice ou acide gras) ;

3° La neutralisation à l'hyposulfite de soude est à conseiller, car l'emploi d'un excès de ce corps n'est pas nuisible comme dans le

cas du bicarbonate de soude et du borax. En outre, la précipitation du soufre dans la peau, qui se produit pendant la neutralisation, donne généralement de bons résultats techniques;

4° La neutralisation au phosphate de soude n'est pas effective; il y a simplement déplacement de l'acide sulfurique qui est remplacé par une quantité correspondante d'acide phosphorique.

L'étude de la neutralisation au bicarbonate de soude a conduit les auteurs à établir une méthode permettant de déterminer directement l'acidité d'un cuir tanné au chrome, avec une très grande précision, ce qui n'avait pu être fait jusqu'à présent. La connaissance exacte de cette acidité permet de régler, dans de bonnes conditions, l'opération de la neutralisation.

2° M. Bouchetal de la Roche fait, sur les méthodes employées dans l'analyse spectrale, une causerie très documentée et montre le grand intérêt qu'il y a pour les chimistes à utiliser davantage ces méthodes d'analyse.

Cette causerie a été vivement appréciée de l'auditoire.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 21 DÉCEMBRE 1922

Présidence de M. Rivals, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

Il est procédé au renouvellement du bureau pour 1923.

Sont nommés :

Président.....	MM. Berg.
Vice-Président.....	Tian.
Secrétaire.....	Karl.

M. Tian lait une communication sur :

Utilisation de la méthode calorimétrique en dynamique chimique : emploi d'un micro-calorimètre à compensation.

M. A. Tian montre qu'une des manières les plus rationnelles de mesurer la vitesse des réactions chimiques consiste à déterminer la quantité de chaleur dégagée par unité de temps. Par les

méthodes ordinaires on mesure l'effet produit *par différence*, ou, ce qui n'est guère préférable, à l'aide de l'équation supposée connue et intégrée, liant la vitesse à la concentration des corps réagissants. Cette méthode n'est valable que si les produits de la réaction n'exercent aucune action sur la vitesse, ce qui est presque exceptionnel. Si l'on peut donc déterminer la puissance calorique de la réaction par une expérience portant sur un intervalle de temps assez court, on disposera d'une méthode *directe* pour mesurer presque *à tout instant* la vitesse de la réaction.

L'emploi d'un thermomètre n'est guère à considérer, puisque l'on doit, en dynamique chimique, éviter toute élévation de température de l'ordre de 1°/100. On est conduit au contraire à *compenser* la chaleur de réaction par un phénomène dont la thermicité est de signe inverse à celle de la réaction chimique, phénomène que l'on devra pouvoir faire varier à volonté de manière à annuler la variation de température du système. L'effet Peltier et l'effet Joule conviennent bien pour absorber ou dégager de la chaleur. Les réactifs sont placés dans un thermostat dans lequel la température est maintenue constante à 1°/100 et *complètement à l'abri des oscillations thermiques dues au jeu du régulateur* ; condition facilement réalisée avec les *thermostats à enceintes multiples* précédemment décrite par l'auteur. Deux piles thermo-électriques ont leurs soudures au contact d'une part avec le système en expérience et, d'autre part, avec le bain thermostatique extérieur qui entoure le système, séparé de lui par un isolant calorifique convenable. Une des piles, reliée à un galvanomètre, permet de vérifier l'égalité des températures des deux milieux; l'autre, dans le cas d'une réaction exothermique, sert à compenser le dégagement de chaleur supposé assez faible (on doit opérer sur une masse de matière suffisamment petite). Si la réaction est endothermique la compensation se fait par effet Joule sans que, théoriquement au moins, il y ait une limite à la grandeur à mesurer. Un premier calorimètre construit sur ce principe permet déjà la mesure d'un dégagement de quelques dixièmes de petites calories à l'heure, avec une précision de quelques 0/0 : la précision est naturellement plus grande avec une réaction endothermique.

M. Tian se propose d'attirer plus tard l'attention des chimistes sur l'intérêt des calorimètres à compensation pour la mesure des quantités de chaleur dégagées par les réactions lentes. Actuellement ces quantités de chaleur n'étant pas mesurables par les méthodes ordinaires de la calorimétrie ne sont déterminées qu'indirectement avec une très grossière approximation.

M. Karl présente une trompe à vapeur de mercure. L'appareil est de construction analogue aux trompes à eau. La circulation de la vapeur de mercure se fait sous une pression de deux à trois centimètres. Cette trompe s'amorce sous un vide partiel de 2 à 3 mm., obtenu avec une pompe auxiliaire. Elle donne en une minute le vide cathodique dans un récipient de 100 cc. Elle a été étudiée spécialement pour les recherches relatives à la phosphorescence cathodique.

M. Karl fait un exposé de ses travaux sur la recherche d'une méthode de purification des sels de zirconium, en vue de la détermination du poids atomique de cet élément.

La zircone extraite du zircon de Madagascar entraîne et retient certaines impuretés, telles que des traces de fer et de terres rares. Pour les séparer, l'auteur fait des séries de précipitations fractionnées de l'oxychlorure, en solution aqueuse, par l'acide chlorhydrique gazeux. Les impuretés restent dans les eaux-mères. Pour suivre les progrès des fractionnements, l'oxychlorure est transformé en oxyde par calcination. Cet oxyde est soumis à la phosphorescence cathodique. Cette phosphorescence très vive au début s'atténue en passant du rouge au vert jaunâtre. Elle présente alors une bande de phosphorescence dans le jaune (due vraisemblablement à la présence des terres rares). Cette bande s'affaiblit peu à peu au cours des fractionnements.

Les recherches continuent.

SÉANCE DU 15 FÉVRIER 1923

Présidence de M. Berg, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

Conférence de M. Le Coultre sur *la fabrication des pierres précieuses.*

Après un historique de la fabrication des imitations et l'exposé des propriétés caractéristiques des pierres fines, l'auteur fait une comparaison des produits naturels et des pierres fabriquées. Il indique les divers types de pierres fausses réalisées jusqu'ici, pierres en verres ordinaires ou spéciaux, pierres scientifiques de Verneuil, pierres reconstituées, pierres de synthèse, pierres dou-

blées, etc. Les propriétés de ces différents types sont décrites en détail, ainsi que leur mode de fabrication et les procédés en usage pour les reconnaître. Vient ensuite l'exposé des difficultés du problème de l'imitation parfaite des gemmes. M. Le Coultre fait part de ses recherches et des résultats qu'il a obtenus dans la réalisation d'une nouvelle pierre industrielle possédant toutes les propriétés des triphanes de Madagascar.

Caractéristiques.	Triphane.	Pierres fabriquées.
Densité	3,10 à 3,20	3,18
Dureté	6,50 à 7,00	6,80
Indice de réfraciion	1,67	1,70
Rayons alpha et bêta	phosphorescente	phosphorescente
Rayons X	transparente	transparente
Lumière	polarisée	polarisée

Ces pierres sont obtenues dans un four électrique spécial qui permet la fusion sans formation de carbures.

Pour terminer, l'auteur expose ses dernières recherches, qui l'ont conduit à la réalisation de nouveaux types de pierres qui ont des analogies étroites avec l'émeraude. Ce sont des silicates d'alumine et de glucinium, des fluo ou boro-silicates de zirconium, ainsi que des silicates complexes de zirconium, dont il présente une grande variété d'échantillons.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1923

Présidence de M. HACKSPILL, *président.*

A. — COMMUNICATIONS.

Les principes généraux de la molybdo-manganimétrie, par G. FONTÈS et L. THIVOLLE. — La molybdo-manganimétrie consiste à substituer l'action d'un réducteur (corps dosé : métal ou sel) sur une solution phosphorique de MoO^3 à l'action directe du MnO^4K sur le réducteur. On fait apparaître ainsi du bleu de molybdène, dont le dosage s'effectue par décoloration au moyen d'une solution très diluée de permanganate. La réaction totale est la même qu'en

manganimétrie ordinaire : $2MnO^4K$ libèrent 5O. La méthode, essentiellement microanalytique, permet de doser des quantités de l'ordre du milligramme.

Micro-dosage molybdo-manganimétrique du cuivre, par G. Fontès et L. Thivolle. — Peut se faire en réduisant une liqueur cuprique à l'état de sous-oxyde de cuivre. Mais la sensibilité est très augmentée en s'adressant au cuivre lui-même, obtenu soit par électrolyse, soit par précipitation par l'α-nitroso-β-naphtol suivie d'incinération et de réduction.

On peut encore doser avec une bonne approximation 1/10 de milligramme de cuivre.

Micro-dosage molybdo-manganimétrique du fer, par G. Fontès et L. Thivolle — *a*) *Entre 1 et 5 mgr.* Réduction de la solution ferrique par du cuivre, à l'ébullition (10 m.) en milieu acide par PO^4H^3. Les phosphates ne gênent nullement;

b) *Au-dessous de 1 mgr.* (*jusqu'à* $0^{mgr},1$). Précipitation de la solution ferrique par l'α-nitroso-β-naphtol en solution acétique suivie d'incinération et de réduction. Enfin, dissolution directement dans la solution phosphorique de MoO^3 et titrage au MnO^4K.

Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air, par Maurice Nicloux. — La méthode au sang pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air est une méthode exacte et sensible pour déceler et doser l'oxyde de carbone dans l'air ; elle est spécifique. L'emploi du tube de Winkler, modifié comme je l'ai indiqué, et d'un échantillon de sang rendu imputrescible par l'addition du dixième de son volume d'alcool, simplifient d'une part la technique, et d'autre part en permettant des essais rigoureusement comparatifs précisent davantage les résultats analytiques.

Sur deux données analytiques concernant le gaz de l'éclairage détermination du pouvoir comburivore, dosage de l'azote, par Maurice Nicloux. — La détermination du « pouvoir comburivore », donnée simple et d'un intérêt pratique réel, défini comme le volume d'air nécessaire pour assurer la combustion complète du gaz de l'éclairage peut être faite rapidement et aisément au moyen d'un appareil constitué par une simple cloche graduée où l'on provoque la combustion d'un volume déterminé de gaz en présence d'un volume déterminé d'air. Il oscille autour de 380 à 400 pour le gaz de Strasbourg, de 450 pour le gaz de Paris.

Le dosage de l'azote par la micro-méthode de Pregl est simple et rapide. Les analyses faites sur les gaz de Paris et de Strasbourg ont montré une augmentation de la proportion de ce gaz par rapport à celles d'avant-guerre. A Paris, cette augmentation n'est pas trop considérable. A Strasbourg, elle est véritablement exagérée ; si l'on ajoute, en effet, aux 24 à 30 0/0 d'azote trouvé à l'analyse la quantité à peu près constante de 6 à 7 0/0 de gaz, également non combustibles, constitués par l'ensemble : acide carbonique et oxygène; cela fait un total de 30-31 jusqu'à 36-37 volumes de gaz impropres à la combustion pour 100 volumes livrés à la consommation; c'est évidemment beaucoup trop.

Je me propose de poursuivre et d'étendre ces recherches.

Micro-dosage du magnésium dans le plasma sanguin, par R. Hirth. — Les différents procédés de micro-dosage du magnésium publiés dans la littérature utilisent ou la néphélométrie ou la colorimétrie ou la titration de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphomolybdique. Ces procédés manquent de précision; nous avons donc recherché une autre méthode qui permit de doser les petites quantités de magnésium, environ 0,07 à $0^{mgr},2$ de magnésium dans 5 cc. de plasma. Les réactifs qu'on emploie au cours du dosage doivent être exempts de magnésium et d'acide phosphorique.

Voici les principes de cette méthode :

Avant de doser le magnésium, il faut éliminer quantitativement le fer et le calcium ; le fer par hydrolyse du sel ferrique à chaud, et le calcium d'après Richards par précipitation à l'état d'oxalate de calcium. Dans le filtrat du calcium on chasse les sels ammoniacaux qui peuvent gêner la précipitation quantitative du magnésium. On reprend le résidu par un peu d'acide chlorhydrique et précipite le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; cette précipitation doit se faire à chaud avec une solution de phosphate d'ammonium dilué, sans quoi on précipite des corps plus riches en acide phosphorique. L'acide phosphorique dans le phosphate ammoniaco-magnésien est précipité d'après Lorentz-Prehl à l'état de phosphomolybdate d'ammonium et ce dernier corps est transformé d'après Posternak en phosphomolybdate de baryum ; après calcination, on pèse.

On peut aussi doser le phosphomolybdate de baryum après séchage par l'éther suivant les indications données par Pregl pour le phosphomolybdate d'ammonium ; si l'on emploie ce mode opéra-

toire, l'action nuisible de l'acide carbonique pendant la filtration du précipité se manifeste beaucoup moins.

Calcul : le facteur pour le phosphore est d'après Posternak 0,00739 correspondant à 0,00579 pour le magnésium. Le poids du précipité représente donc 173 fois la quantité de magnésium à doser, ce qui permet d'utiliser une balance sensible à 1/10.

Les chiffres correspondants, après séchage par l'éther, sont 0,007065 pour le P et 0,005535 pour le Mg ; ce serait donc 181 fois la quantité de magnésium.

Les détails de cette méthode seront donnés dans un mémoire d'ensemble qui paraîtra dans le *Bulletin de la Société de chimie biologique*.

La chloruration de l'alcool butylique normal, par H. Gault et R. Guillemet. — Poursuivant nos recherches sur la vitesse et la limite de l'action du chlore sur les chaînes carbonées, nous avons continué nos essais de chloruration de l'alcool butylique normal en présence de fer en faisant varier les conditions de température. Nous avons remarqué que dans tous les cas la présence de fer limite l'action du chlore, confirmant ainsi les résultats que nous avions déjà obtenus.

Par un courant lent et régulier de chlore dans l'alcool butylique normal, en présence de fer en fil, nous avons déjà signalé qu'en opérant entre 30 et 80° on obtient uniquement un acétal dibutylique d'une aldéhyde dichlorobutyrique [$C^4H^6Cl^2(OC^4H^9)^2$] avec un rendement de 70-75 0/0.

En chlorant au contraire entre 0° et 30°, toutes conditions égales d'ailleurs, on obtient uniquement, au bout de 10 à 12 heures, avec un rendement de 18-20 0/0 un liquide distillant entre 127-130°. L'étude que nous en avons faite a permis de lui assigner la constitution d'un acétal dibutylique d'une aldéhyde monochlorobutyrique, mais sans qu'il soit possible de fixer la position de l'atome de chlore dans la chaîne aldéhydique [$C^4H^7Cl(OC^4H^9)^2$].

Cet acétal monochloré, comme l'acétal dichloré obtenu précédemment, s'est révélé très stable vis-à-vis des agents d'hydrolyse. En le saturant d'acide chlorhydrique gazeux, puis en chauffant en tube scellé, nous l'avons dédoublé en alcool butylique et en un produit qui, par acétalysation ultérieure a pu être reconnu comme une aldéhyde monochlorobutyrique.

Ces aldéhydes monochloro et dichloro-butyriques perdent facilement de l'acide chlorhydrique par distillation, surtout l'aldéhyde dichloro-butyrique.

Photolyse des acides alcools et en particulier des acides tartriques, par VOLMAR. — M. Volmar a constaté qu'une solution aqueuse d'acide tartrique exposée à la lumière ultraviolette se photolyse rapidement, avec mise en liberté d'un mélange gazeux d'anhydrique carbonique, oxyde de carbone, hydrogène et carbures, et formation de substances réductrices dont certaines, insolubles dans l'éther, le benzène, indistillables et non entraînables par la vapeur d'eau, présentent les caractères des alcools-aldéhydes (sucres), donnent les réactions indiquées pour ces substances par Denigès, sans qu'il ait été toutefois possible d'isoler une osazone cristallisée.

Les tartrates alcalins se comportent vis-à-vis de la lumière ultraviolette comme l'acide tartrique, mais la photolyse est moins intense et le gaz dégagé ne renferme pas d'anhydride carbonique. La présence d'un excès d'alcali n'augmente pas la stabilité à la lumière.

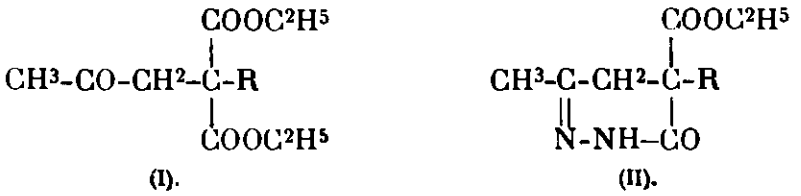
Des solutions d'acides citrique, lactique, malique, gallique ont été également soumises à l'action des radiations ultraviolettes; dans tous les cas la photolyse a provoqué la formation, par condensation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène libérés, de substances réductrices fixes présentant les réactions des alcools aidéhydes et des sucres réducteurs. Cette photolyse est d'autant plus active que le nombre des groupes alcooliques augmente dans la molécule, mais diminue rapidement quand la condensation en carbone s'élève.

Sur un titrage volumétrique du palladium et son application au dosage de l'oxyde de carbone, par VOLMAR et KIEHL. — MM. Volmar et Kiehl ont indiqué un procédé de dosage volumétrique du palladium par réduction au moyen d'un excès de solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal et titrage de l'excès de fer par une solution de permanganate de potassium à $0^{gr},316$ par litre, 1 cc. de cette solution correspond à $0^{mgr}.5325$ Pd.

Les auteurs ont utilisé cette méthode pour déterminer par différence la quantité de palladium réduite par un volume connu d'oxyde de carbone (Potain et Drouin) et éviter ainsi la pesée de trop faibles quantités de palladium.

Sur les acides α-alcoyllévuliques, par H. GAULT et T. SALOMON. — MM. H. Gault et T. Salomon exposent les résultats de leurs recherches récentes sur les éthers acétonylmaloniques (I) et alcoyl-

pyridazinonecarboniques (II) dont la saponification conduit avec de bons rendements aux acides α-alcoyllévuliques.



Les acides α-éthyl- et α-isobutyllévuliques ont été préparés à partir des éthers acétonylmaloniques bruts par l'action de l'acide chlorhydrique conc. à chaud, qui donne d'abord les acides acétonylmaloniques et ensuite, par élimination de CO^2, les acides lévuliques, identifiés par l'analyse de leurs semicarbazones.

Le passage des éthers acétonylmaloniques aux acides α-lévuliques étant peu commode en raison des difficultés de préparation des éthers purs, les auteurs se sont adressés aux éthers 5-alcoyl-3-méthyl-6-pyridazinone-5-carboniques, qui, chauffés pendant quelques heures avec un excès d'HCl conc., fournissent avec de bons rendements les acides α-alcoyllévuliques correspondants, par ouverture de la chaîne pyridazinique, élimination d'une molécule d'hydrazine à l'état de chlorhydrate et départ d'une molécule de CO^2. Les éthers alcoylméthylpyridazinone-carboniques se préparent facilement par condensation du dérivé sodé de l'éther 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique avec les iodures alcooliques : l'éther 5.3-diméthyl-6-pyridazinone-5-carbonique fond à 42-43°, l'éther éthyl- à 71-72°, l'éther isobutyl- à 76°.

Les éthers méthylpyridazinonecarboniques se saponifient facilement : l'acide méthylpyridazinonecarbonique fond à 130°, l'acide éthylméthyl- à 141-142°. Une nouvelle méthode de préparation des acides α-alcoyllévuliques à partir de l'éther acétonylmalonique a pu être ainsi instituée ; elle permet de considérer ces acides peu étudiés encore, comme une matière première facilement abordable.

B. — Renouvellement du bureau.

Ont été élus pour 1923 :

Président : M. H. Gault.
Secrétaire : M. L. Boisselet.
Trésorier : M. P. Rémy.

Société chimique de France. — Section de Toulouse

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1923

Présidence de M. MAILHE, *président.*

M. J. F. DURAND présente quelques remarques au sujet des *équations chimiques*.

Lorsqu'on a reconnu, par l'analyse *qualitative*, qu'un système de corps A_1, A_2, ... se transforme en un système d'autres corps B_1, B_2, ..., et qu'on veut écrire l'équation chimique correspondante, ont peut poser arbitrairement égal à l'unité le coefficient de l'un des corps et se proposer de calculer algébriquement les autres. Un exemple souvent cité est la réaction de l'acide nitrique sur le cuivre :

$$1\,HNO^3 + x\,Cu \rightarrow y\,Cu(NO^3)^2 + z\,NO + t\,H^2O$$

En appliquant à cette réaction la loi de la conservation des corps simples (ici au nombre de 4), on obtient 4 équations distinctes qui donnent la solution $x=\frac{3}{8}$, $y=\frac{3}{8}$, $z=\frac{2}{8}$, $t=\frac{4}{8}$.

Cette méthode est donnée ordinairement comme générale. S'il en était ainsi, le nombre des équations linéaires ou *nombre s des corps simples* entrant dans la composition des *p corps purs* existant avant ou après la réaction serait toujours égal à p-1. On aurait donc toujours la relation simple et remarquable :

$$p = s + 1$$

Dans le cas d'un *équilibre*, on pourrait l'énoncer d'une façon simple : « Le nombre des corps purs en équilibre égale le nombre des corps simples qui les constituent, augmenté de l'unité. »

En fait cette relation est vérifiée dans un grand nombre de réactions d'espèces très variées, telles que :

	s	p	$p-s$
(1) $3O^2 \rightarrow 2O^3$	1	2	1
(2) $Ca + Cl^2 \rightarrow CaCl^2$	2	3	1
(3) $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl^2 + H^2$	3	4	1
(4) $Zn + 2H^2SO^4 \rightarrow ZnSO^4 + SO^2 + 2H^2O$	4	5	1

La relation $p = s + 1$ ne peut, cependant, être générale.

Pour ne citer que quelques exemples, soient les réactions :

		s	p	$p-s$
(1)'	$3C^2H^2 \rightarrow C^6H^6$	2	2	0
(1)''	$6CH^2O \rightarrow C^6H^{12}O^6$ (acrose)	3	2	—1
(3)'	$Zn + H^2SO^4 \rightarrow ZnSO^4 + H^2$	4	4	0
(2)'	$UO^2 + Cl^2 \rightarrow UO^2Cl^2$	3	3	0

Elles sont respectivement du type des réactions (1), (2), (3), si l'on remplace par X les groupes CH, CH^2O, SO^4, UO^2 qui, *passant inaltérés d'un membre à l'autre*, ne fournissent qu'*une* équation distincte.

Dans l'équation

$$(5) \qquad 2Zn + 3H^2SO^4 \rightarrow 2ZnSO^5 + SO^2 + H^2 + 2H^2O$$

On a : $s = 4$ $p = 6$

On n'a que 4 équations pour calculer 5 inconnues, d'où indétermination des coefficients. En réalité, il ne s'agit pas ici d'*une* réaction, mais des 2 réactions (3)' et (4) qui se *superposent* et pour lesquelles nous avons admis, en écrivant (5), qu'elles se partagent également le zinc employé.

Enfin, dans l'hydrolyse du saccharose :

$$1C^{12}H^{22}O^{11} + xH^2O \rightarrow \underset{\text{Glucose.}}{yC^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Fructose.}}{zC^6H^{12}O^6}$$

On a : $s = 3$ $p = 4$

mais seulement 2 équations distinctes, dont l'une donne $x = 1$ et l'autre $(y + z) = 2$.

Ici, l'analyse *quantitative* est nécessaire pour lever l'indétermination et fixer le rapport $y : z$; elle indique, comme on sait, qu'il est égal à l'unité,

M. de Rey Pailhade dit : M. Aloy nous a montré que le problème de l'oxydation des tissus vivants était peu avancé. A mon avis, les moyens biochimiques sont variés. L'oxydation directe, dont je m'occuperai aujourd'hui, parait certaine, quoique peu importante, mais non négligeable.

1° L'oxydation directe par l'oxygène dissous dans les humeurs s'explique par les propriétés de la cystéine et du dipeptide isolé par Hopkins, acide glutamique et cystéine. Ces corps s'oxydent à l'air en perdant H de la chaine libre SH. J'ai montré qu'il en était ainsi pour le philothion des tissus. Dans ces conditions, il est vrai-

semblable que l'hydrogène spécifique du philothion consomme directement de l'oxygène libre;

2° Quant à la grandeur du phénomène, elle paraît être de 1/200 au moins de la consommation totale. Un homme adulte contient, d'après mes calculs, $0^{gr},5$ d'hydrogène philothionique environ. Si cet hydrogène met 1 jour pour s'oxyder à l'état de H^2O, il emploie 4 grammes d'oxygène.

Le rapport à la consommation totale de 750 grammes donne 4/750 soit 1/200 environ, nombre qui n'est pas négligeable.

M. A. Mailhe a étudié l'action des catalyseurs déshydratants sur les formamides aryliques. A 400°, elles se décomposent au contact d'alumine en oxyde de carbone et amine phénolique :

$$RNHCOH \rightarrow RNH^2 + CO$$

La réaction de déshydratation conduisant à la carbylamine et par isomérisation immédiate de cette dernière en nitrile, est très peu prononcée; elle existe cependant :

$$RNHCOH \rightarrow RNC \rightarrow RCN + H^2O$$

Si l'on essaie d'effectuer la décomposition des formamides au contact de nickel divisé à 400-410°, on obtient un dégagement de gaz formé de CO^2, CO et H^2, et le produit condensé est constitué par un mélange d'amine phénolique régénérée et d'une *urée bisubstituée*, selon les réactions suivantes :

$$C^6H^5NHCOH \rightarrow CO + C^6H^5NH^2$$

$$C^6H^5NHCOH + C^6H^5HH^2 \rightarrow CO(NHC^6H^5)^3 + H^2$$

La formanilide a fourni la *diphénylurée* symétrique, F. 235°. Les trois formotoluides conduisent aux *dicrésylurées* F. : *o.* 243°; *m.* 203°; *p.* 241°.

La formanilide de l'*o*-xylidine, a donné la *diorthoxylylurée* sym. F. 236°; la formanilide de la méthyléthylaniline conduit à l'urée correspondante, F. 215°.

Les formanilides des amines secondaires phénoliques sont changées également en urées tétrasubstituées liquides.

On a là une méthode générale nouvelle de préparation des urées symétriques bi- et tétra- substituées aryliques.

Les formamides des amines aliphatiques au contact d'alumine donnent la même réaction que les formamides aryliques. Il y a : 1° formation d'oxyde de carbone et d'amine primaire et 2° déshy-

dratation et production de nitrile. Par exemple, avec la formamide de l'isoamylamine, on a :

$$C^5H^{11}NHCOH \rightarrow CO + C^5H^{11}NH^2$$

$$C^5H^{11}NHCOH \rightarrow H^2O + C^5H^{11}NC \rightarrow C^5H^{11}CN$$

Au contact du nickel il y a formation d'isoamylamine régénérée et d'isoamylnitrile.

En présence d'hydrogène, on obtient une certaine quantité d'amine secondaire, $C^5H^{11}NHCH^3$.

Les amides primaires aliphatiques $RCONH^2$ (acétamide, butyramide, valéramide) se dédoublent au contact du nickel à 400° en H^2O et nitrile RCN.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 34. — Études sur une hache grecque préhistorique. Sa composition par l'analyse spectrale et l'analyse chimique. La reconstitution partielle de sa métallurgie par la métallographie microscopique ; par H. WEISS, DANDURAND et DUREUIL.

(26.1.1923.)

La hachette, objet de cette étude, fut trouvée dans la toumba de Gona, dans la vallée de la Vasilika près de Salonique, par M. Léon Rey, archiviste paléographe attaché à l'armée d'Orient (1916-1919).

D'après divers renseignements concernant la couche de terrain où elle était, on peut induire avec certitude qu'elle remonte au moins à 1.300 ans avant Jésus-Christ. Les connaissances sur les populations macédonienne de cette époque étant assez rares, il nous fut demandé :

1° De dire si cet objet appartenait à l'âge du cuivre rouge ou à l'âge plus récent du bronze ;

2° S'il était possible d'avoir une idée sur sa métallurgie et son origine, ce qui pouvait mettre sur la voie de relations d'ordre commercial avec d'autres peuples.

Cette hachette étant une pièce unique, il nous fut recommandé de la détériorer le moins possible.

Le métal, n'étant pas attaqué à cœur, nous en avons découpé une fine lamelle destinée à faire un examen micrographique et nous nous sommes servis de la limaille détachée par la scie pour faire une électrolyse préliminaire. Le métal contenait 96 0/0 de Cu ; cependant, ce n'était pas du cuivre seul, plus ou moins oxydé, car la micrographie avait l'aspect représenté par la figure 1, aspect caractéristique d'un alliage à plusieurs constituants.

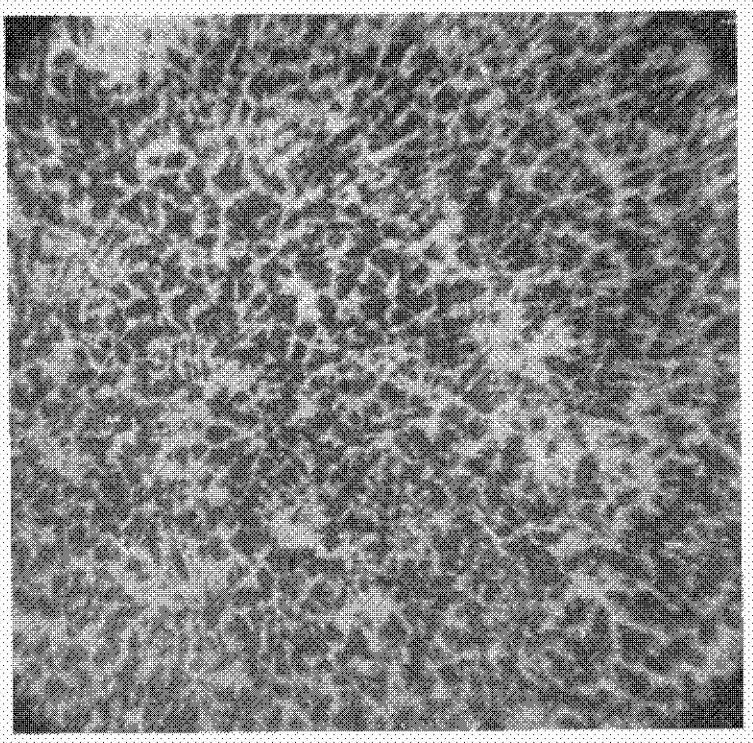


Fig. 1. — Micrographie de la hache préhistorique (× 72).

Par recuit à 565° pendant 24 heures on obtenait l'aspect de la figure 2 où les dendrites de la figure précédente se sont estompées, montrant une tendance très nette à l'homogénisation.

Il s'agissait donc d'un alliage constitué par une solution solide de composition variable entre au moins deux éléments. Le deuxième élément pouvait être du phosphore, de l'arsenic ou de l'étain.

Muni de ce renseignement, nous avons détaché environ 1 gr. de matière pour la soumettre à l'analyse chimique, et nous sommes servis de deux esquilles pour en faire l'analyse spectrale par la méthode de M. de Gramont (l'étincelle condensée).

Disons de suite que le premier résultat apporté par l'analyse spectrale fut assez curieux : dans ce cuivre préhistorique nous

avons décelé tout d'abord le chlore et avec une netteté qu'on obtient rarement même avec les sels fondus.

La première surprise passée, nous en eûmes l'explication : ce chlore provenait d'un oxychlorure de cuivre hydraté, produit d'altération des objets en cuivre dans le sol par les eaux sau-

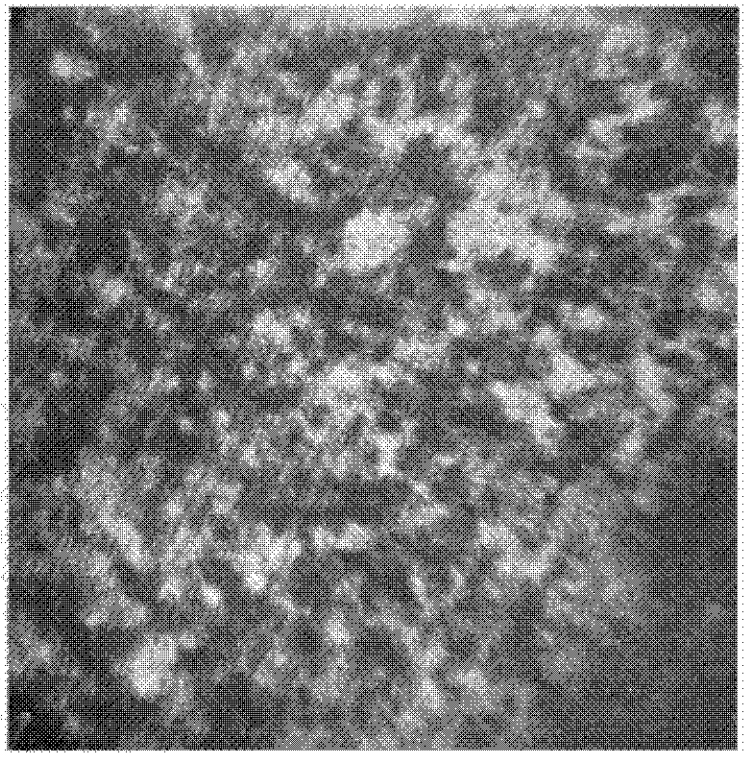


Fig. 2. — Métal de la hache préhistorique recuit 24 h. à 565° (×72).

mâtres. Berthelot l'avait décrit dans ses travaux sur les métaux préhistoriques et l'avait appelé l'atakamite. Le chlore fut d'ailleurs retrouvé par les procédés chimiques ordinaires.

Voici les résultats de l'analyse du métal sain :

	Chimique	Spectrale
Cu	96,40	—
As	1,25	Quantité notable
Sn	0,10	Oui
Pb	0,12	Oui
Fe	0,10	Oui
Bi	Absence	—
S	0,25	Pas sensible à ce genre d'analyse
Sb	Traces	Non
Ag	Traces	Oui
Ni + Co	Traces	?
Zn	Traces	Non
(Par différence) O	1,78	—

L'analyse chimique fut faite selon le processus indiqué dans le tableau ci-contre.

Cette analyse, que ce tableau peut faire sembler absolument classique, fut extrêmement délicate étant donnée la faible quantité des éléments à doser. Il y avait en tout 12 mgr. d'As dans le gramme de matière dont nous disposions ; les autres éléments y figuraient au plus en quantité de 1 mgr. Elle diffère de la microanalyse proprement dite par le fait que ces petites portions de métal étaient noyées dans une masse importante de cuivre. De plus, elle fut faite avec le matériel ordinaire de l'analyse chimique. Nous croyons qu'elle peut représenter la limite de la précision que l'on peut obtenir par l'analyse chimique ordinaire.

L'analyse spectrale fut faite par la méthode habituelle de M. de Gramont, dans son propre laboratoire : deux spectrogrammes pris simultanément avec un spectrographe à prisme en crown uviol et un spectrographe à prisme en quartz dans deux régions complémentaires du spectre. Le spectre du métal de la hache fut photographié entre un spectre du cuivre pur (pour éliminer facilement les raies de ce métal) et un spectre du fer pour avoir des raies repères bien connues.

Les résultats qu'elle a donnés sont, en somme, les mêmes que ceux de l'analyse chimique. Les discordances ne portent que sur les éléments se trouvant en proportion moindre que 1/10.000.

Le Sb est peu sensible à l'analyse spectrale, il n'est donc pas étonnant qu'il n'ait pas été décelé.

Le Zn, très sensible à l'analyse spectrale, a cependant échappé. Peut-être se trouvait-il à l'état de trace trop faible, ou bien peut-être les esquilles employées étaient-elles trop petites et ont empêché une pose assez longue.

Le nickel a été porté douteux pour la raison suivante : nous avons observé très nettement 3 raies qui semblent être les raies ultimes du nickel.

En nous reportant aux tables les plus complètes, nous avons trouvé, presque confondues avec elles, des raies données comme raies du Cu. Nous pensons pour cette raison que les échantillons de cuivre qui ont servi à dresser ces tables contenaient sans doute, comme presque tous les cuivres, des traces de nickel comme impureté.

Il semblerait à première vue que l'analyse chimique ait « remporté la victoire » sur l'analyse spectrale, car elle a donné des résultats plus complets et quantitatifs. Il ne faut pas oublier qu'elle

Prise de 500 mgr.
traitée par So^4H^2 dilué

partie dissoute

dosé Cl par AgCl

dosé Cu de CuO et oxychlorure

partie insoluble traitée par NO^3H

insoluble

1) SnO^2.

2) SbO^2 déeelé qualitativement par couleur verdâtre caractéristique.

3) Sable éliminé par HF et SO^4H^2

As, prise spéciale 250 mgr.

distillé par $FeCl^3$ et HCl recueilli dans $NH^3 + H^2O$ + bicarbonate de soude.
Ajouté amidon et titré à l'iode.

S prise spéciale 250 mgr.

oxydé par NO^3H et chlorate de Na.
Dosé à l'état de sulfate de Ba.

ajouté SO^4H^2 et électrolysé
Cu et Ag à la cathode.
Pb à l'anode.

- Redissout ppté. Trouvé trace d'Ag par HCl.
- Neutralisé HCl par carbonate d'Am en excès.
- Pas de ppté de carbonate basique de Bi.

Pas d'As entraîné ($SO^4H^2 + NO^3H$)

liqueur électrolysée traitée par NH^3 ppté Fe avec entraînement de tout As

- Redissout ppté par HCl.
- Eliminé As par H^2S.
- Peroxydé par ClO^3K.
- Ppté le fer par NH^3 et dosé.

dans liqueur filtrée :
Ni par diméthylglyoxime.
Zn par sulfure d'ammonium.

a été faite sur 1 gr. de matière; elle n'aurait rien pu tirer des esquilles dont s'est servie l'analyse spectrale.

Cette dernière, dont les résultats peuvent être rendus pseudo-quantitatifs par la méthode de l'intensité des raies et de l'apparition des diverses séries de raies, donne des résultats bien suffisants dans la plupart des problèmes de ce genre. Dans les autres cas, quand on dispose de très faibles quantités de matière, son témoignage est précieux pour diriger l'attention du chimiste vers le dosage d'un élément déterminé.

Reconstitution partielle de sa métallurgie.

La première question qui se posait au point de vue métallurgique était de savoir si la hache n'avait pas été façonnée dans du cuivre natif.

La réponse est immédiatement donnée par la figure 3 qui est une micrographie d'un cuivre natif. On voit que sa structure

Fig. 3. — Structure d'un cuivre natif (× 72).

cellulaire est nettement différente de la structure dendritique de la hache (fig. 1).

La hache a donc été obtenue par traitement d'un minerai et

coulée. Nous pouvons même préciser qu'elle a été coulée en moule frais.

En effet, la figure 4 représente un cuivre arsénié de même composition, fondu en masse analogue à celle de la hache, et que l'on a laissé refroidir dans le creuset où il avait été chauffé.

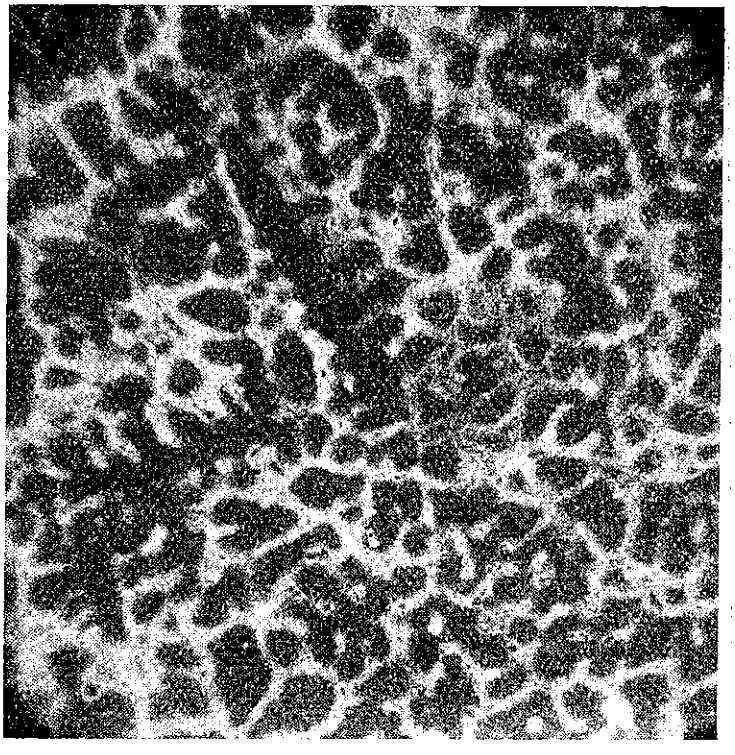


Fig. 4. — Alliage Cu-As refroidi lentement (× 72).

Les dendrites sont beaucoup plus grosses que dans la figure 1. La figure 5 représente au contraire ce cuivre arsénié coulé dans l'eau froide; les dendrites sont petites et nombreuses. La hache a donc subi une vitesse de refroidissement intermédiaire.

Elle n'a cependant pas été coulée directement sous sa forme définitive, car une micrographie prise près de la surface libre figure 6 montre une orientation des dendrites toutes dans une même direction; ce fait est caractéristique d'un écrouissage par déformation mécanique. La question de savoir si cette déformation a été obtenue à froid ou à chaud reste pendante; la couche pénétrante d'oxyde qui se trouve à la surface serait l'indice certain d'un forgeage à chaud dans un métal de fabrication récente; mais étant donné son long séjour dans le sol, une oxydation de ce genre a pu se produire par simple altération.

L'origine de cette hache est beaucoup plus douteuse. Il existe des minerais de cuivre arsénié très anciennement exploités presque sur place à Tazos en Grèce. Il en est également en Serbie, mais ils sont séparés de ce pays par une chaîne de montagne. Les montagnes constituaient autrefois une barrière infranchissable aux relations entre peuples. Il en existe également à Trébizonde en

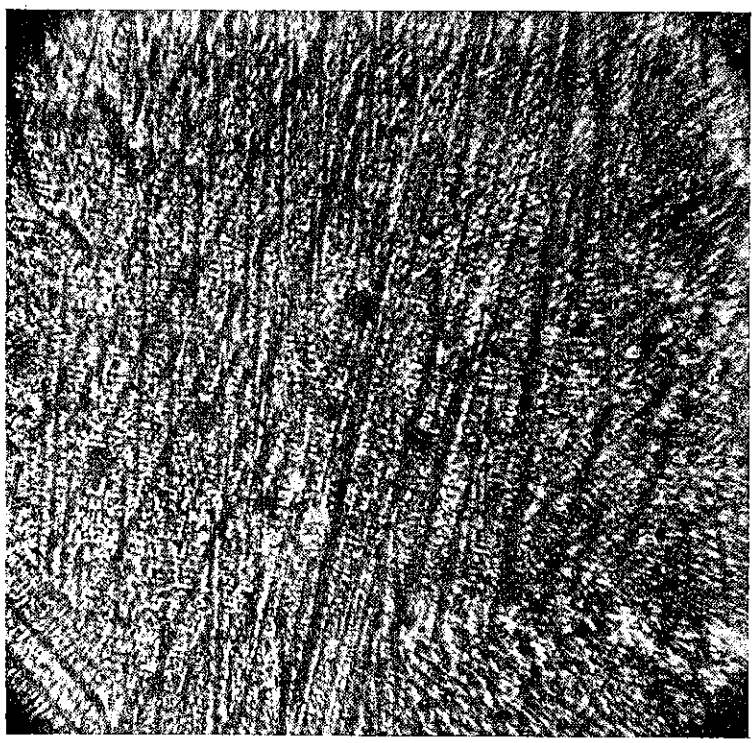


Fig. 5. — Alliage Cu-As coulé dans l'eau froide (× 72)

Arménie ét dans le Caucase qui fut l'origine de nombreuses migrations de populations dès les époques les plus reculées. Une des plus célèbres mines est enfin celle du Sinaï très anciennement exploitée par les Egyptiens.

Tout ceci laisse place à bien des hypothèses, bien que susceptible de donner lieu à des recoupements avec des renseignements ultérieurs. Sans compter que l'on ignore si l'arsenic provient d'un cuivre incomplètement épuré ou s'il a été ajouté intentionnellement, par exemple sous forme de mispickel, pour durcir le métal, propriété qui, de l'avis de Berthelot, était déjà connue des anciens.

Les traces des diverses impuretés n'indiquent rien sur son origine.

Nous avons cru intéressant de donner le détail de ce travail pour rappeler l'aide que peuvent apporter les techniques de la chimie

moderne à la résolution des problèmes archéologiques. Nombreuses sont les questions qu'elles sont susceptibles de résoudre, par exemple sur les différentes métallurgies, et les arts de la poterie et de la peinture.

Une autre question intéressait spécialement l'un d'entre nous. Au cours de ses travaux sur la cémentation métallique, il a été

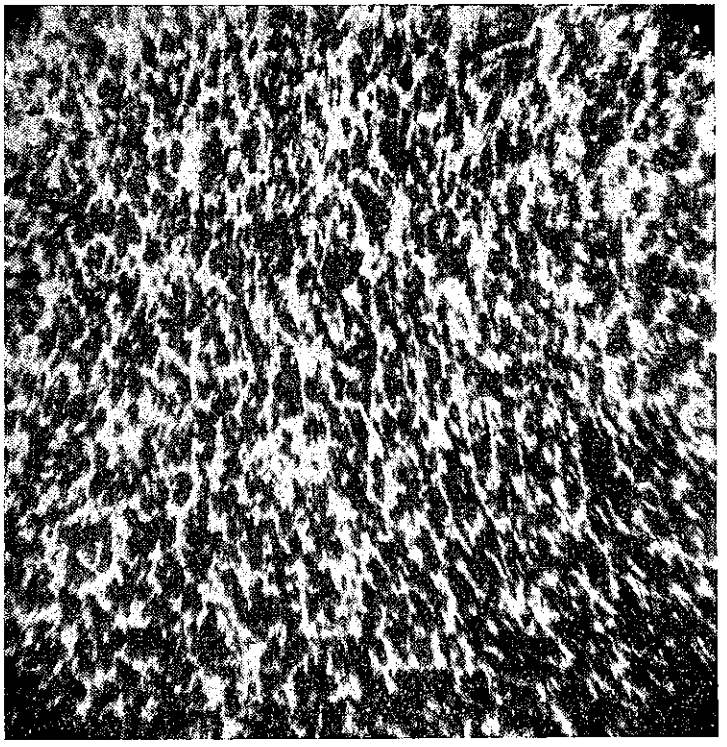


Fig. 6. — Micrographie prise au bord de la hache. Métal écroui (× 72).

conduit à étudier la variation avec la température de l'homogénisation par le recuit des solutions solides brutes de coulée. Quand la température s'abaisse, cette étude donne lieu à des expériences d'une durée impossible à réaliser. Cette hache était une expérience de recuit à la température ordinaire, préparée il y a 3.000 ans; il était intéressant de l'examiner à ce point de vue.

Ces résultats seront donnés dans des mémoires ultérieurs.

N° 35. — Sur un cacodylate de bismuth, par P. CLAUSSMANN.

(22.3.1923.)

L'acide cacodylique se combine directement à l'oxyde de bismuth pour donner un sel cristallisé et bien défini.

Le produit ainsi obtenu (préparé dans les Laboratoires Corbière) répond à la formule :

$$[(CH^3)^2As\text{-}O\text{-}O]^3Bi\ 8H^2O$$

Préparation. — On traite l'acide cacodylique en solution aqueuse concentrée par la quantité correspondante d'oxyde de bismuth à chaud. L'oxyde étant totalement entré en combinaison, ce qu'on reconnaît à la disparition de la couleur jaune de l'insoluble, on filtre à chaud et par refroidissement on obtient le cacodylate qu'on essore et sèche :

$$6(CH^3)^2As\text{-}O\text{-}OH + Bi^2O^3 = 2[(CH^3)^2As\text{-}O\text{-}O]^3Bi + 3H^2O$$

Le rendement est d'environ 70 0/0.

On ne peut obtenir le cacodylate de bismuth par double décomposition entre un cacodylate alcalin et un sel de bismuth (chlorure p. ex.); il se produit dans ce cas un précipité d'oxychlorure et d'hydrate.

Analyse. — L'analyse du sel a donné :

Arsenic : 29,40 0/0 ; calculé : 29,48 0/0. — Bismuth : 27,00 0/0; calculé : 27,26 0/0.

Propriétés. — Le cacodylate de bismuth se présente sous la forme de cristaux incolores, très réfringents, appartenant au système hexagonal. Point de fusion 82°, sans décomposition.

A 105° il perd 17,30 0/0 d'eau de cristallisation et à 120° : 17,60 0/0 alors que la formule exigerait 18,8 0/0. L'élimination des dernières traces d'eau ne s'effectue qu'au-dessus de 120° et s'accompagne de la décomposition du sel.

A la température ordinaire (12°) 100 cc. d'eau dissolvent 21 gr. de sel cristallisé; la solubilité augmente considérablement avec la température. Le cacodylate de bismuth est très soluble dans l'alcool à chaud et à froid et dans la glycérine; insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, la benzine.

Il possède les propriétés des cacodylates (odeur de cacodyle à la calcination, réaction de Bougault) et des sels de bismuth. Cependant, il subit moins fortement l'hydrolyse que les sels de bismuth à acides minéraux. Dans l'eau pure, à l'abri de l'air (absence d'acide carbonique) et dans un vase en verre parfaitement neutre ou dans le platine, la solution reste limpide. L'introduction d'une trace d'acide minéral ou d'un sel à acide minéral (sulfate, chlorure, nitrate) provoque aussitôt la formation d'un sel basique insoluble.

N° 36. — Sur l'oxydation électrolytique du benzène en vue de sa transformation en quinone, et sur la réduction électrolytique de la quinone; par MM. A. SEYEWETZ et G. MIODON.

(26.1.1923.)

L'oxydation électrolytique du benzène a fait l'objet de divers travaux, dont la plupart ne sont décrits que sommairement dans des brevets.

Gattermann et Friedrich (1) ont oxydé électrolytiquement le benzène dissous dans l'alcool additionné de 15 0/0 d'acide sulfurique en utilisant des électrodes en platine, ils ont montré qu'il se forme un peu d'hydroquinone et de quinone (densité de courant 5 ampères par décimètres carrés, potentiel 6 volts, température 15°).

Kempf et Gottenbourg (2) ont réalisé cette oxydation en utilisant le système électrolytique anode en plomb préalablement peroxydé, acide sulfurique 10 0/0, cathode en plomb, densité de courant 3 à 4 amp. par décimètre carré, potentiel 3 à 4 volts.

Fichter Robert et Stocker (3) ont cherché à élucider le mécanisme interne de l'oxydation du benzène en quinone. Ils ont employé dans ce but plusieurs systèmes électrolytiques (électrodes de plomb, platine, charbon) avec des électrolytes variables; acide sulfurique, phosphorique, nitrique. Ils ont reconnu que l'oxygène anodique possède une action spécifique sur le noyau benzénique tendant à la formation de phénols, lesquels, si les conditions le permettent, peuvent ensuite être partiellement transformés en paraquinone (cas du phénol ordinaire et de l'hydroquinone) ou détruits en acides gras divers oxalique, malonique, formique, carbonique, etc. (cas de la résorcine et de la pyrocatéchine).

Enfin, récemment, Inouye et Shikata (4) ont employé le système plomb, sulfate de soude 4 0/0, benzène 10 0/0, acide sulfurique 2 0/0 plomb, densité de courant 2 à 3 ampères sous 3 à 5 volts.

En essayant de réaliser au laboratoire les diverses conditions indiquées par ces auteurs, nous n'avons pu obtenir que de faibles rendements par rapport à l'énergie électrique consommée.

Les résultats les meilleurs nous ont été fournis par le procédé

(1) *D. ch. G.* (2), 1894, t. **28**, p. 1492.
(2) *D. R. P.*, 1901, t. **117**, p. 251.
(3) *D. ch. G.* (2), 1914, t. **47**, p. 2012.
(4) *Chimie et Industrie*, mai 1922.

Kempf et Gottenbourg, toutefois ils n'ont pas dépassé 25 0/0 du courant électrique et 75 0/0 du benzène consommé (1).

Dans la présente étude, nous avons recherché systématiquement quelles sont les diverses causes de diminution de ces rendements, afin de déterminer quelles sont les meilleures conditions à réaliser pour obtenir la quinone avec un rendement maximum. Nous avons étudié également dans les mêmes conditions la réduction de la quinone en hydroquinone par l'hydrogène libéré dans le système, afin d'utiliser les deux pôles.

Nous avons reconnu que le processus de l'oxydation électrolytique est très complexe et demande la mise en œuvre de nombreux facteurs, souvent contradictoires, dont la connaissance précise est non seulement nécessaire à l'obtention d'un bon rendement électrique, mais aussi d'un bon rendement chimique d'utilisation du benzène. Les principaux facteurs que nous avons étudiés sont les suivants :

a) Nature et forme de l'électrode.

b) Densité de courant, potentiel et contre-potentiel.

c) Nature et concentration de l'électrolyte.

d) Degré de dispersion du benzène et concentration de son émulsion.

e) Température.

f) Nature, forme et quantité de catalyseur employé, agents anticatalytiques.

g) Influence de la quantité de quinone renfermée dans le système.

Dans ces divers essais, nous avons utilisé l'appareil suivant (*fig.* 1).

a) Les électrodes en plomb préconisées par Kempf et Gottenbourg sont les seules qui nous ont paru être utilisables. L'oxygène qui y prend naissance est très actif en raison de la forte surtension due au métal.

Mais, contrairement à l'opinion de Kempf, nous avons reconnu que la formation de peroxyde de plomb sur la surface anodique n'est pas nécessaire pour que l'opération se poursuive, elle est même nuisible si l'on fait travailler longtemps l'électrode. Le PbO^2 qui intervient dans le système comme agent catalytique

(1) Les rendements sont évalués par des titrages rapportés à des types : 20 cc. de benzène-quinone sont émulsionnés 2 minutes à 25° avec 20 cc. acide sulfurique 1 0/0 et 10 cc. iodure de potassium 5 0/0, on étend ensuite par 100 cc. d'eau distillée à 25° et on titre l'iode par l'hyposulfite $n/10$.

(voir plus loin) est celui qui se forme aux dépens du sulfate dissous dans l'électrolyte.

Pratiquement, si on laisse sa formation se produire aux dépens de l'anode, elle devient vite très rapide et entraine la corrosion complète du métal. La surface doit être très homogène sans quoi

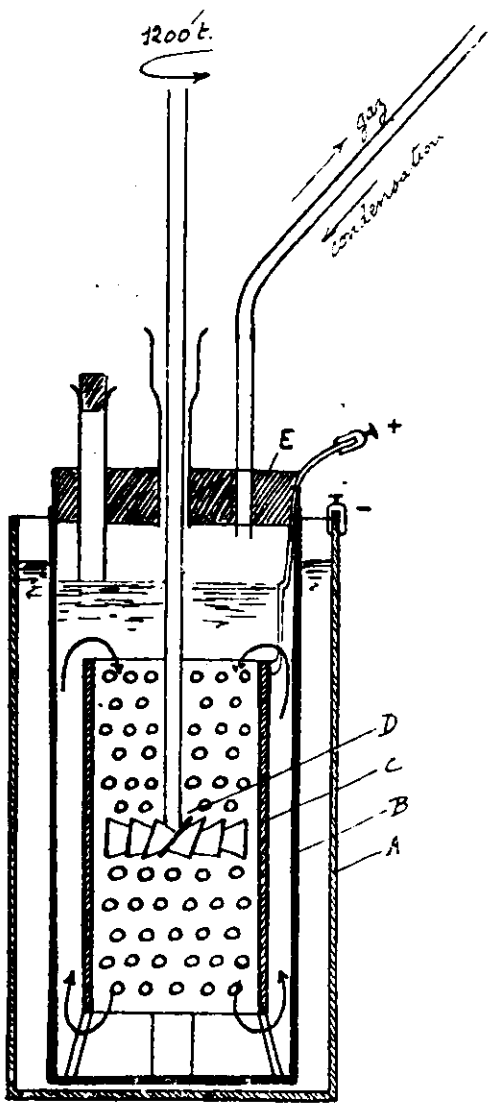


Fig. 1.

A, bac en plomb de 2000 cc., diamètre 12 cm., formant cathode. — B, vase poreux cylindrique de 700 cc. diamètre 7 cm. — C, anode en plomb de 1dcm,5 perforée et de forme cylindrique, diamètre 3cm,5. — D, émulseur hélicoïdal en plomb tournant à 1200 t. au centre de l'anode. — E, bouchon fermant le vase poreux, traversé par le tube à reflux pour condensation des vapeurs et départ des gaz, axe de l'émulseur.

il se forme des plaques de PbO^2 en des points définis. Il est avantageux de soumettre l'électrode à une série de changements de pôles, ce qui crée une couche assez épaisse de métal spongieux.

b) La densité de courant peut, suivant les autres facteurs c'est-à-dire suivant l'allure des réactions secondaires, varier dans les limites de 3 à 5 ampères par décimètres carrés et 5 à 20 ampères par litre d'émulsion. Le potentiel varie avec l'état des réactions et permet de les suivre, cependant le contre-potentiel est un facteur

de l'activité de l'oxygène et il se trouve que celle-ci est maximum dans le sens de l'hydroxylation, quand la force contre électromotrice est comprise entre $1^v,2$ et $1^v,3$ (1). Si on laisse la polarisation prendre une valeur supérieure, on ne peut bientôt plus la régler, elle tend vers son maximum $1^v,8$ avec une accumulation croissante et rapide de PbO^2, lequel, comme nous le verrons plus loin, reste indifférent aux réactions secondaires parce qu'il est trop compact.

c) En négligeant toute catalyse auxiliaire, nous avons étudié le mode d'action de divers électrolytes à caractère acide ou neutre

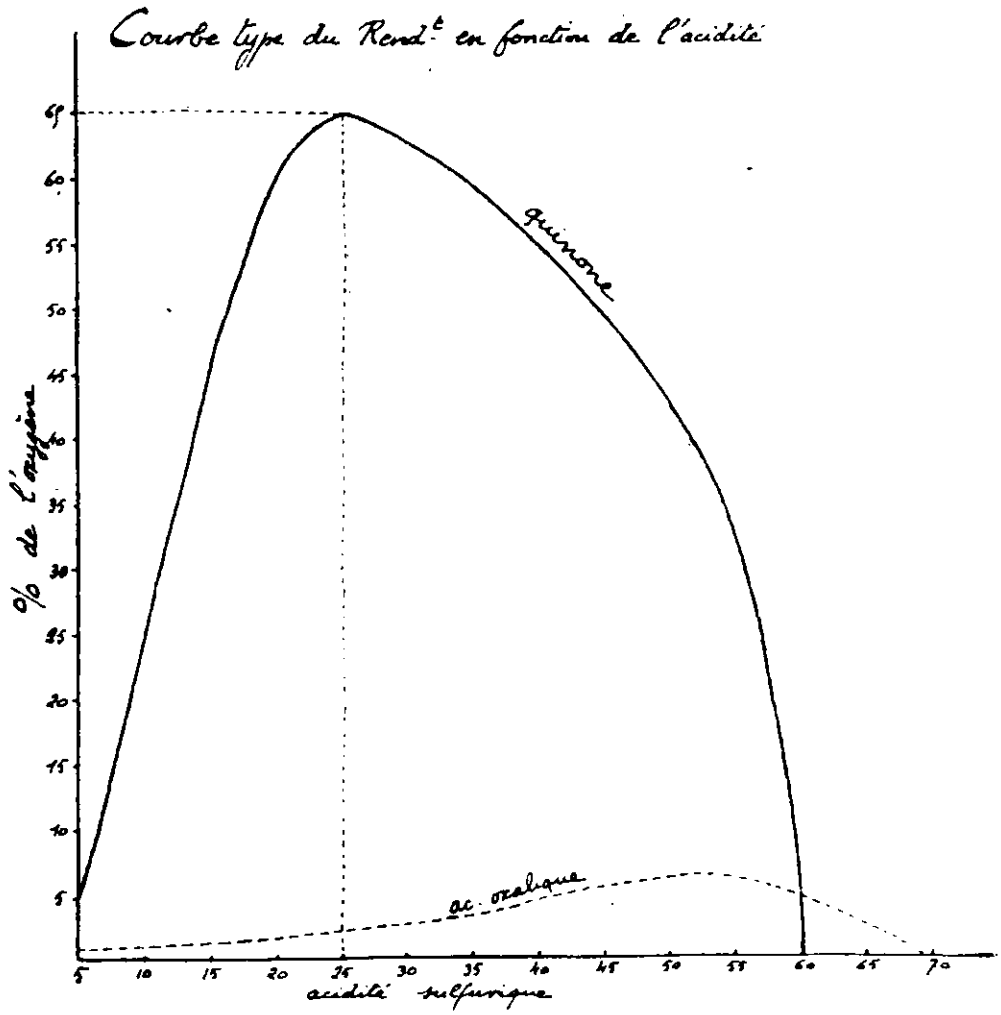


Fig. 2.

(acide sulfurique, phosphorique et leurs sels de Na, K et Am neutres ou acides). Le sulfate d'ammoniaque concentré nous a

(1) Ce contre potentiel est une valeur pratique. Il représente le potentiel de l'élément lorsque sa décharge arrive à un palier dont les dimensions sont

permis d'obtenir un rendement de 30 0/0 en quinone (1). C'est l'acide sulfurique qui nous a donné les meilleurs résultats; sa concentration ne peut varier que dans des limites assez étroites. L'étude séparée de la formation du peroxyde de plomb et de son action sur le benzène nous a montré que l'électrolyte qui convient le mieux est l'acide sulfurique renfermant 25 0/0 d'acide à 66° B (*fig.* 2).

L'addition d'acide acétique à l'acide sulfurique dans la proportion de 1/3 environ dans l'acide à 25 0/0 active beaucoup l'oxydation. Ce résultat est dû vraisemblablement à la solubilité du benzène dans l'acide acétique, il y a augmentation du pouvoir dépolarisant.

d) Le mode de dispersion le plus avantageux est celui qui consiste à produire l'émulsion en arrière de la surface active de l'électrode par un agitateur hélicoïdal qui provoque la circulation tout autour de celle-ci. Avec les électrolytes que nous avons essayés, l'emploi des colloïdes protecteurs résistant à l'action du milieu n'a eu d'autre résultat que de ralentir l'oxydation du benzène, probablement parce que le contact des globules avec l'électrode devient plus difficile à cause de leur petite masse. Il faut, en effet, que les globules puissent se briser contre elle; une grosseur déterminée parait nécessaire pour que l'oxydation soit suffisamment rapide. Si l'émulsion devient trop fine par suite d'une agitation trop vive, la réaction se trouve ralentie.

Les quantités relatives d'électrolyte et de benzène ont peu d'influence, elles font seulement varier la résistance interne.

e) La température est un des facteurs les plus importants de l'oxydation électrolytique du benzène, elle permet de faire varier la nature et la proportion relative des divers produits d'oxydation. Son influence est indiquée dans les courbes ci-jointes qui représentent les résultats obtenus dans une série d'essais (*fig.* 3).

Ces courbes montrent que le rendement électrique en quinone, d'une part, et en acide oxalique, d'autre part, ont leur maximum à des températures très précises.

Pour la production de quinone, cette température est comprise

fonction de l'état interne. Cette décharge est faite sur une résistance de 20 ohms et la lecture a lieu sur un voltmètre de 300 ohms, cinq minutes après l'ouverture du circuit primaire.

(1) Si l'on opère en présence de sulfate d'argent comme catalyseur, on peut augmenter notablement le rendement électrique.

entre 27 et 29°, quand on utilise l'acide sulfurique à 25 0/0 de SO^4H^2 comme électrolyte, et entre 24 et 25°, si l'on emploie

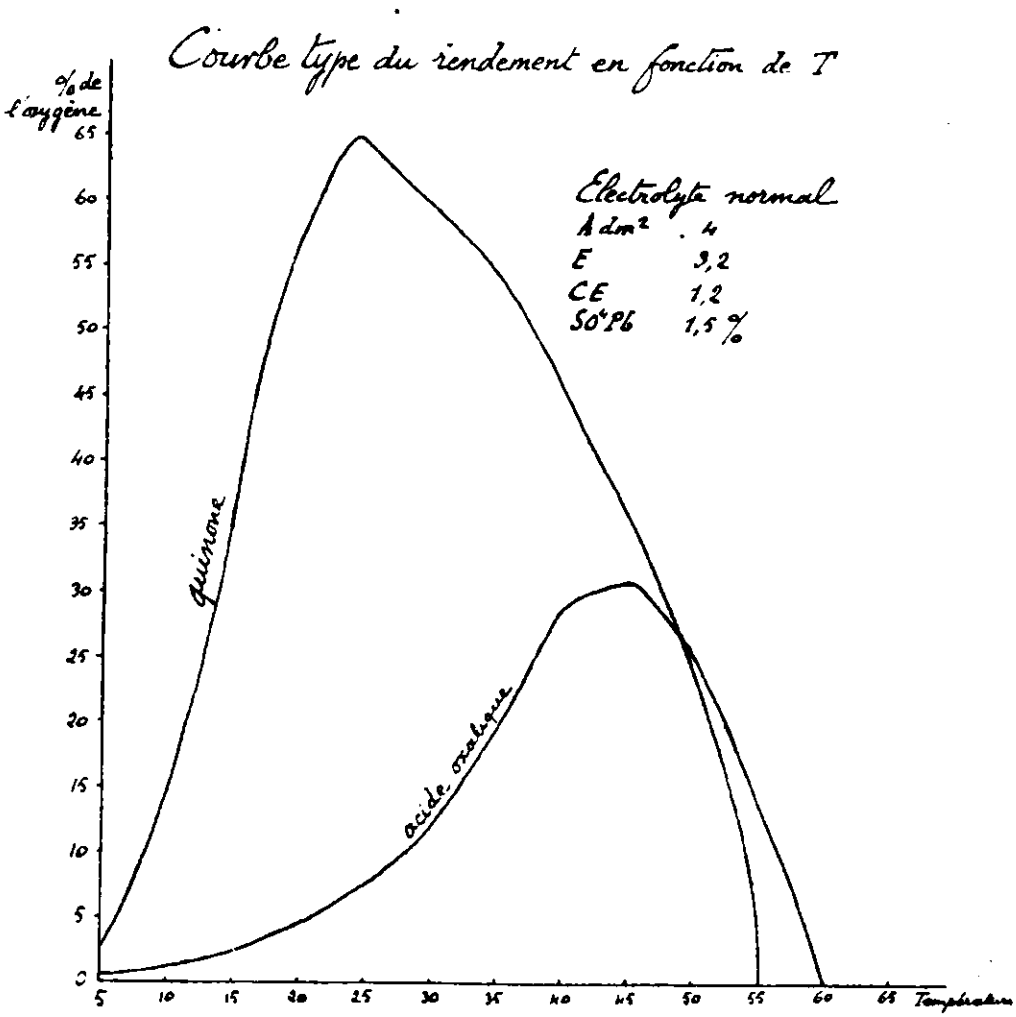


Fig. 3.

l'électrolyte que nous avons adopté dans nos essais définitifs ayant la composition suivante :

SO^4H^2	25
Acide acétique monohydraté	33
Eau, q. s. pour	100

f) Kempf et Gottenbourg ont indiqué que l'addition de 4 à 5 0/0 de peroxyde de plomb à l'émulsion de benzène. dans l'électrolyte, activait notablement la réaction. Nous avons remarqué, en effet, que le rendement en quinone devient plus élevé, mais que PbO^2 se transforme en sulfate de plomb et dès que cette transformation est complète, le rendement diminue notablement et se stabilise vers 25 0/0 du courant consommé. On peut donc supposer que

dans l'essai précédent, le peroxyde de plomb a simplement agi en fournissant la réserve d'oxygène qu'il contenait, sans que dans la suite sa régération ait lieu.

Nous avons recherché quel était son rôle exact dans l'électrolyse :

Si l'on emploie simplement une anode en plomb, sans faire d'addition supplémentaire de peroxyde, le rendement en quinone ne dépasse pas 25 0/0 du courant électrique consommé, mais on obtient une proportion notable d'hydroquinone correspondant à environ 25 0/0 de l'oxygène dégagé.

La surface de l'anode se recouvre peu à peu d'une couche de peroxyde qui grossit rapidement et l'électrolyte, ainsi que le benzène, se colorent fortement en brun, par suite de la formation de quinhydrone.

L'addition d'un catalyseur modifie complètement les résultats. Le rendement en quinone atteint facilement 65 0/0 et il ne se forme sensiblement pas d'hydroquinone, par suite on ne trouve pas de quinhydrone dans la solution. De plus, la surface de l'anode reste très homogène et ne se recouvre que d'une mince couche très peu adhérente de sulfate de plomb.

On peut supposer qu'une grande partie de l'oxygène produit sur la cathode se fixe directement sur le noyau, en donnant lieu à la formation d'hydroxyles qui ne subiraient qu'une très faible oxydation plus avancée tendant à la formation de quinone. L'autre partie de l'oxygène serait absorbée par le catalyseur qui transformerait les groupes hydroxyles en groupes quinoniques.

On ne peut pas utiliser sans catalyseur l'oxydation qui donne lieu à la formation initiale d'hydroquinone, car cette formation est limitée à une faible concentration.

Dès que cette concentration maxima est atteinte (0,2 à 0,3 0/0), la presque totalité de l'oxygène forme, aux dépens de l'électrode, du peroxyde de plomb aggloméré qui est inactif.

Nous avons essayé l'action d'un grand nombre de catalyseurs dont les plus intéressants nous ont paru être, par ordre d'activité, les composés de plomb, d'argent, de vanadium, de cérium, de manganèse et de fer.

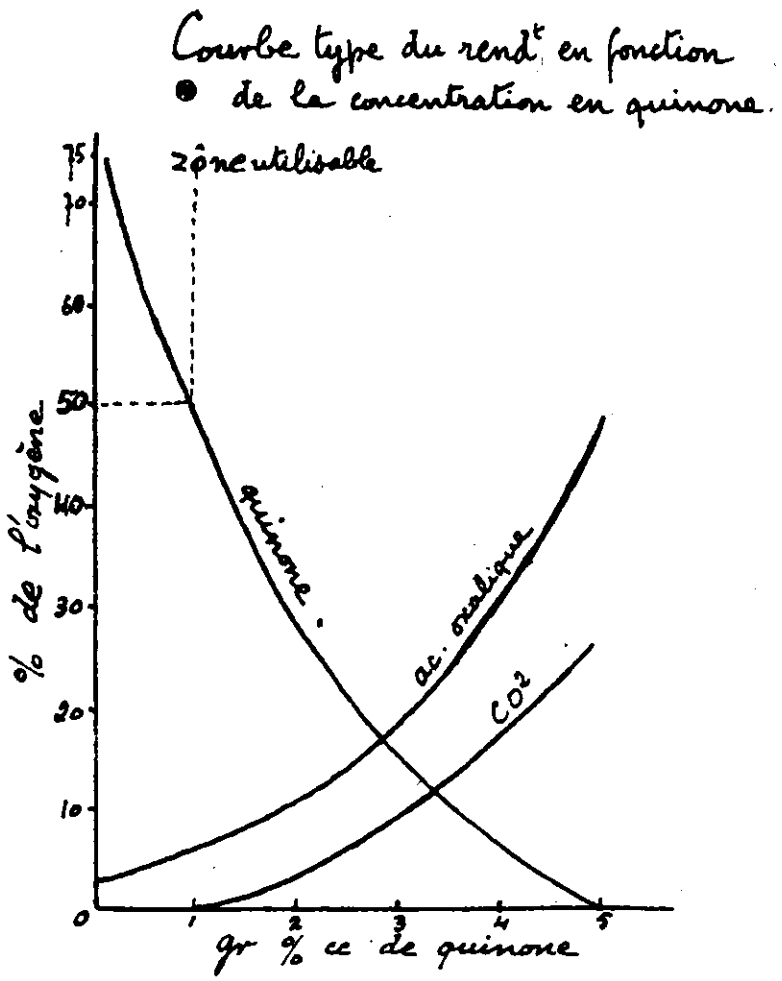
Celui qui nous a donné les meilleurs résultats est le sulfate de plomb très divisé.

Son fonctionnement vient à l'appui des observations précédentes.

Il est légèrement soluble dans l'électrolyte, son contact avec la cathode produit sa transformation partielle en peroxyde de plomb insoluble, très divisé, qui oxyde l'hydroquinone. Celle-ci, qui est

dissoute dans l'électrolyte, s'en élimine, car la quinone formée se dissout dans l'excès de benzine et l'équilibre hydroquinone oxygène est rompu (1).

La nature du composé de plomb initialement employé à peu d'importance, il suffit qu'il puisse donner lieu à un sulfate de



Fig, 4.

plomb très divisé pouvant facilement être maintenu en suspension, pour que la solution aqueuse en soit rapidement saturée.

L'état physique du sulfate de plomb se modifie lentement à mesure que l'on prolonge la durée de son emploi, les grains

(1) Nous avons vérifié que le peroxyde de plomb humide et très divisé peut agir sans intervention du courant sur la benzine émulsionnée dans l'acide sulfurique à 25 0/0 et donner naissance à la quinone, mais avec un très faible rendement et sans qu'on retrouve de l'hydroquinone dans la solution sulfurique. Par contre, le peroxyde de plomb humide transforme rapidement en quinone l'hydroquinone dissoute dans l'eau sulfurique, avec un rendement presque quantitatif.

grossissent peu à peu et, après 70 heures environ, le précipité devient cristallin, tout à fait inactif, il doit être alors régénéré. Cette durée peut être doublée, si l'on remplace l'électrolyte sulfurique par l'électrolyte sulfurique-acétique dont nous avons indiqué plus haut la composition.

Des traces de silice dissoutes dans l'électrolyte diminuent notablement l'action spécifique de l'électrode. Ainsi dans deux essais

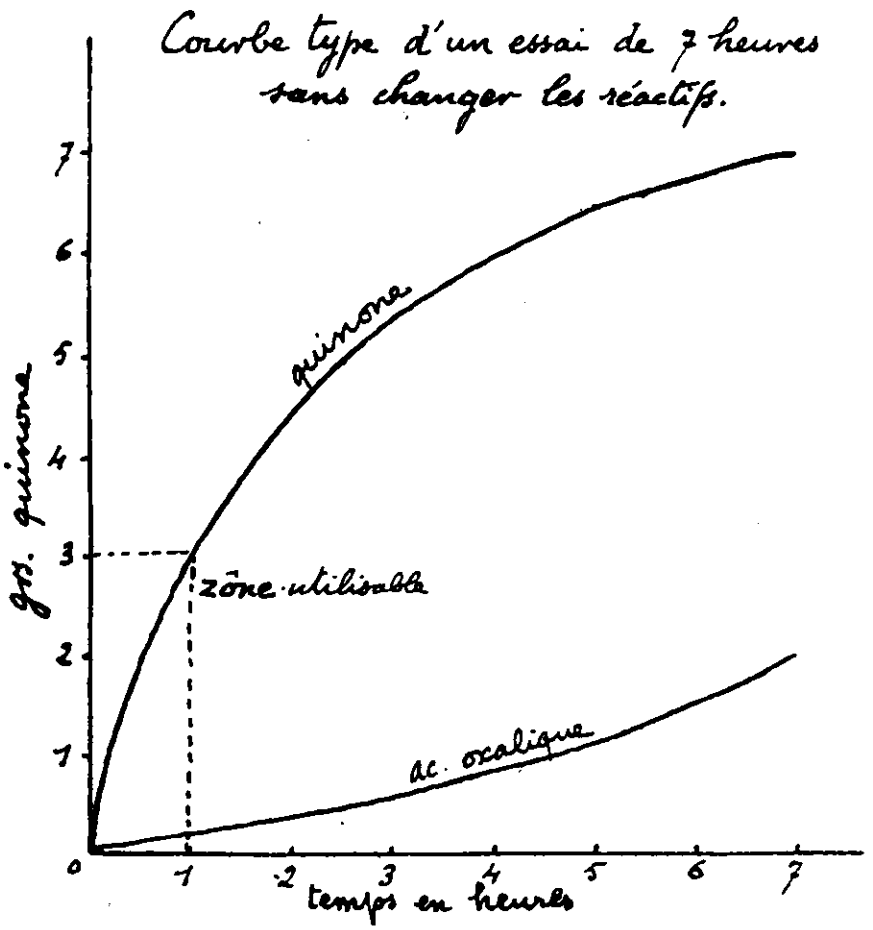


Fig. 5.

identiques dont l'un était exempt de silice et l'autre en renfermait 1/10.000, on a obtenu dans le premier cas un rendement en quinone de 57 0/0 et de 26 0/0 seulement dans le deuxième cas.

Nous avons reconnu que ce phénomène est dû à un dépôt de silice sur les électrodes qui empêche la dépolarisation continue, ce qui se traduit par une augmentation du contre-potentiel, augmentation qui est vraisemblablement la cause de l'inactivité.

g) Les rendements élevés en quinone que nous avons indiqués dans les essais précédents, en tenant compte des divers facteurs

que nous avons signalés, ne peuvent être obtenus que si la benzine qui est émulsionnée dans l'électrolyte ne renferme en dissolution qu'une proportion de quinone inférieure à 1 0/0, donc bien au-dessous de sa saturation qui est 5 0/0 environ à la température de 20°. Au delà d'une teneur de 1 0/0, l'oxygène dégagé n'est plus utilisé que partiellement à l'oxydation du benzène en quinone, le reste le transforme en acide oxalique et autres acides gras. Cette destruction par l'oxygène de l'anode est d'autant plus marquée que la teneur de la benzine en quinone est plus élevée et quand elle atteint 5 0/0 la quantité de quinone fournie est nulle et on obtient surtout de l'acide oxalique (45 à 60 0/0 de l'oxygène), quelques autres acides gras et CO^2.

Les courbes (*fig.* 4 et *fig.* 5) rendent compte de ce phénomène.

Si l'on veut obtenir une bonne utilisation continue de l'oxygène pour la transformation du benzène en quinone, il est donc indispensable de soustraire la quinone dissoute dans la benzine à l'action de l'oxygène dès que la teneur de ce dissolvant atteint 1 0/0.

Nous sommes arrivés à ce résultat en utilisant un appareil continu actuellement à l'étude, dans lequel la solution benzénique de quinone, au fur et à mesure de sa formation, passe de l'anode à la cathode : la quinone se transforme alors en hydroquinone qui est insoluble dans la benzine et se dissout dans l'électrolyte d'où elle peut être facilement isolée.

Réduction électrolytique de la quinone.

Nous avons étudié accessoirement la réduction électrolytique de la quinone, en vue de son extraction de la solution benzénique sous forme d'hydroquinone. Nous avons reconnu que cette réduction est sensiblement quantitative, lorsque la solution benzénique est émulsionnée dans un électrolyte identique à celui que nous avons utilisé pour l'oxydation et en opérant à la température de 40°. Bien qu'il ne soit pas indispensable d'utiliser un catalyseur, sa présence rend la réduction beaucoup plus rapide et celle-ci peut avoir lieu à plus basse température. Parmi les catalyseurs que nous avons expérimentés, c'est le sulfate de vanadium obtenu en dissolvant dans l'électrolyte 1 0/0 d'acide vanadique qui nous a donné les meilleurs résultats. Son activité ne semble pas s'atténuer avec le temps.

L'hydroquinone se dissout dans l'électrolyte au fur et à mesure de sa formation et la teneur de la solution peut aller sans inconvénient jusqu'à la saturation.

CONCLUSIONS

Il résulte de l'étude précédente que, pour réaliser l'oxydation électrolytique du benzène en vue de la formation de quinone avec un rendement pratiquement utilisable, il faut réaliser un ensemble de conditions réglant l'action oxydante dans des limites très étroites.

Celles qui nous ont paru les plus avantageuses peuvent être résumées comme suit :

1° Emploi d'électrodes en plomb pur, à structure superficielle très homogène et d'un diaphragme en terre poreuse rigoureusement inattaquable par l'acide sulfurique. Densité de courant 4 ampères par décimètre carré sous $3^v,2$ à $3^v,5$;

2° Emploi d'un électrolyte formé par une solution renfermant 25 0/0 d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 33 0/0 d'acide acétique ($C^2H^4O^2$) dans lequel est émulsionné 2/3 de son volume de benzène en présence de 1 à 1,5 0/0 de sulfate de plomb très divisé comme catalyseur. Température 24°.

3° Extraction de la quinone de sa solution benzénique au fur et à mesure de sa formation, dès que la teneur de cette solution atteint 1 0/0 pour éviter la destruction de la quinone en formation.

École de Chimie industrielle de Lyon.

N° 37. — Sur le dédoublement des acides para-nitro et méta-nitro-phénoxypropioniques, par E. FOURNEAU et G. SANDULESCO.

(23.2.1923.)

Nous avons déjà publié dans le *Bulletin de la Société chimique de France* (4e série, t. **31**, p. 988; 1922) les résultats d'un petit travail sur le dédoublement de l'acide phénoxypropionique et de son dérivé ortho-nitré. Le présent mémoire a pour objet le dédoublement des acides méta- et para-phénoxypropioniques.

Nous rappellerons que nous désirions, non seulement voir l'influence qu'exercent, sur le pouvoir rotatoire, à la fois l'introduction de fonctions nouvelles dans un noyau aromatique actif et la place de ces fonctions; mais nous voulions, par-dessus tout, nous procurer des acides actifs, faciles à préparer en grande quantité, ne possédant pas de fonction alcoolique, susceptibles, par conséquent, de donner directement des chlorures d'acides et ne conte-

nant pas non plus un halogène qui, le plus souvent, se détache trop facilement quand on veut obtenir certains dérivés.

* * *

Il n'y a pas de règle précise pour le dédoublement de racémiques; toujours on se trouve en présence d'un cas particulier. Nous allons tout de suite le constater en comparant la façon dont se comportent les 3 acides nitrophénoxypropioniques vis-à-vis des alcaloïdes.

La cinchonine, par exemple, qui permet de dédoubler l'acide *ortho* avec d'excellents rendements et qui fournit d'emblée le sel de l'acide *droit* presque pur, ne donne, avec l'acide *para*, qu'un précipité huileux que nous n'avons jamais pu arriver à faire cristalliser. Avec l'acide *méta*, on obtient seulement de très petites quantités du sel de l'acide *gauche*.

La strychnine fournit également, dans de bonnes conditions, l'acide *droit* avec l'*ortho*-nitré, c'est-à-dire que c'est le sel de l'acide droit qui cristallise d'abord, le sel de l'acide gauche restant dans les eaux-mères. Avec l'acide *méta*-nitré, le dédoublement se fait, mais on obtient le sel de l'acide *gauche*. Enfin, avec l'acide *para*-nitré, il n'y a pas de séparation des isomères : le sel de strychnine cristallise, il est vrai, parfaitement bien, mais c'est toujours un mélange à parties égales du sel de l'acide droit et du sel de l'acide gauche; ce mélange a naturellement un pouvoir rotatoire dû à l'alcaloïde, mais l'acide qu'on en retire, même après plusieurs cristallisations, est inactif.

La brucine ne conduit au dédoublement ni avec l'acide ortho ni avec l'acide para. Nous n'avons pas encore essayé avec l'acide méta mais il est vraisemblable qu'il donnera les mêmes résultats.

La quinidine donne un précipité huileux avec l'acide *méta* et avec l'acide *ortho*; au contraire, avec l'acide *para*, on obtient de très beaux cristaux qui, toutefois, sont englobés peu à peu par un abondant précipité gommeux. Il est très facile de dégager la partie cristalline de la masse gommeuse par un simple lavage à l'alcool et une seule cristallisation du sel le fournit très pur. On obtient ainsi l'acide *droit*.

Enfin, c'est la yohimbine qui a donné jusqu'ici les meilleurs résultats. Nous l'avons déjà signalé dans notre première communication. C'est le seul alcaloïde avec lequel nous avons pu dédoubler l'acide phénoxypropionique; il permet également la séparation complète des acides *para*- et *ortho*-nitrés en leurs deux

isomères. Je signalerai que la yohimbine qui est droite donne l'acide *droit* avec l'acide phénoxypropionique; elle donne l'acide *gauche* avec l'acide *para*-nitrophénoxypropionique et l'acide *droit* avec l'isomère *ortho*.

Après avoir mis ainsi en lumière ces quelques particularités observées au cours de nos recherches, nous donnerons le mode opératoire que nous avons suivi pour séparer en leurs composants actifs les racémiques des acides para- nitro- et méta-nitrophénoxypropioniques.

Dédoublement de l'acide para-nitrophénoxypropionique.

1° *Par la quinidine.* — On dissout 4gr,220 d'acide para-nitrophénoxypropionique et 7gr,380 de quinidine dans 400 cc. d'alcool à 20°, à la température du bain-marie bouillant. On filtre. On laisse refroidir. Il se forme de très beaux cristaux brillants qui peu à peu se laissent englober par un précipité gommeux, surtout abondant quand on porte le mélange à la glacière. Au bout de 3-4 jours, on décante le liquide. On triture la masse cristalline avec de l'alcool dilué à 50 0/0 qui dissout peu à peu la masse gommeuse. On fait, enfin, recristalliser le sel de quinidine; dans ce but, on en prend 5gr,800 qu'on mélange à 70 cc. d'alcool à 96 étendu de 200 cc. d'eau. On porte à l'ébullition et on laisse refroidir à la température ordinaire. On obtient 4gr,800 d'un produit absolument pur, car une deuxième cristallisation ne modifie pas le pouvoir rotatoire. Nous avons donc un produit brut et les cristaux de deux cristallisations successives.

Les observations polarimétriques sont faites, toujours de la même façon, en dissolvant 0gr,20 de sel dans 25 cc. d'alcool absolu et en observant le pouvoir rotatoire dans un tube de 20 cm. à la T de 21°. Ces conditions seront maintenues dans toutes nos expériences :

Produit brut.....	$\alpha = +2°42'$	$[\alpha]_D = +168°7$
1re cristallisation.....	$\alpha = +2,46$	$[\alpha]_D = +172,5$
2e cristallisation	$\alpha = +2,46$	$[\alpha]_D = +172,5'$

On met l'acide en liberté par la soude normale. On essore la quinidine. On extrait la liqueur alcaline avec de l'éther pour enlever les dernières traces d'alcaloïde, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu en léger excès : l'acide nitrophénoxypropionique droit se précipite à l'état huileux. On l'extrait à l'éther; après

évaporation de ce solvant, il reste sous la forme d'une huile qui se solidifie très rapidement par un léger frottement. Le pouvoir rotatoire est pris dans les mêmes conditions que pour le sel :

On trouve..... $\alpha = 0°,52'$ $[\alpha]_D = 53°,7$

On peut faire recristalliser l'acide dans un mélange, à parties égales, de benzène sec et d'éther de pétrole; il se précipite sous la forme d'aiguilles blanches sol. dans l'alcool, l'acétone, peu sol. dans l'eau. P. F. = 89-90°.

2° *Par la yohimbine.* — On prend : acide $10^{gr},550$, yohimbine $17^{gr},700$. On dissout ces deux substances dans un mélange de 200 cc. d'alcool à 96° et de 1000 cc. d'eau. On porte à l'ébul. On filtre et on laisse reposer. Après 24 h. de repos à la *température ordinaire*, il se sépare $12^{gr},95$ d'un sel bien cristallisé. Après une seule cristallisation, ce sel est tout à fait pur, car une deuxième n'a pas d'influence sur le pouvoir rotatoire.

Pour le produit brut, on observe :

$$\alpha = +0°,26' \qquad [\alpha]_D = +26°,8$$

La recristallisation du sel diminue le pouvoir rotatoire et cela tient à ce que la yohimbine est lévogyre. Cette cristallisation se fait en dissolvant 12 gr. du sel dans 650 cc. d'alcool à 15°. On porte au bain-marie bouillant; quand tout est dissous, on laisse déposer dans la glacière. On obtient $9^{gr},15$ de sel pour lequel on observe la rotation suivante (en se plaçant toujours dans les conditions déjà définies au début) :

$$\alpha = +0°,20' \qquad [\alpha]_D = +20°,6$$

Une 2e cristallisation donne des résultats exactement semblables.

L'acide isolé dans les mêmes conditions que pour le sel de quinidine est lévogyre. Il possède le même pouvoir rotatoire que l'acide droit en valeur absolue :

$$\alpha = -0°,52' \qquad [\alpha]_D = -53°,7$$

Le filtrat restant après la séparation de $12^{gr},95$, *placé dans une glacière*, laisse déposer, après un repos de 2 jours, $10^{gr},5$ d'un sel tout aussi bien cristallisé que le premier.

L'acide séparé à partir d'un échantillon de cette substance s'est montré doué d'un pouvoir rotatoire droit assez élevé : $\alpha = +0°42'$. Mais malgré toutes les cristallisations que nous avons fait subir,

le pouvoir rotatoire ne dépasse pas un certain chiffre, qui est légèrement inférieur à celui qu'on doit observer :

$$\alpha = +0^{\circ},50' \qquad [\alpha]_D = +51^{\circ},8$$

Quant à l'acide isolé du sel, il a le même pouvoir rotatoire en valeur absolue soit : 51,°8, très légèrement inférieur, par conséquent, à celui qu'on a obtenu avec la quinidine. Comme son isomère, il cristallise bien dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole.

Les eaux-mères restantes, après la séparation des deux fractions, évaporées à siccité dans le vide, ont fourni un acide inactif.

Voilà donc un exemple intéressant et qui nous parait assez instructif. Il montre que deux cristallisations successives, donnant chacune de bons rendements et des produits presque purs, se sont séparées dans le même liquide et sans qu'on ait été obligé de le concentrer, l'une à la température ordinaire, l'autre à 0°. Il est évident que si nous avions mis d'emblée notre liquide à la température de 0° nous n'aurions pas pu réaliser la séparation des isomères. Du reste, dans le cas de l'acide méta, où le dédoublement est fait avec de la strychnine, tandis qu'il faut trois cristallisations pour obtenir le sel pur de l'acide gauche quand on n'a pas amorcé au préalable la solution, la pureté du sel est presque parfaite d'emblée si on a soin d'ensemencer le liquide par un cristal du sel de l'acide pur obtenu dans une opération précédente. Il est certain que si, dans le cas où le sel qui se sépare est un mélange, cas qui s'est présenté souvent dans nos expériences, on amorçait la cristallisation avec un sel pur d'un acide actif, on obtiendrait de tout autres résultats.

Comme on l'a vu au début de ce mémoire nous avons essayé d'autres alcaloïdes pour effectuer le dédoublement.

3° *Avec la cinchonine* il se forme d'abord un louche qui laisse déposer un abondant précipité gommeux à la température ordinaire. Après un repos de 24 h. la solution fournit, à la glacière, un petit dépôt cristallin qui vient recouvrir la couche gommeuse (c'est tout le contraire de ce qui se passe avec la quinidine). On n'obtient que $2^{gr},3$ de sel cristallisé en partant de $25^{gr},25$ de sel de cinchonine. L'acide contenu dans les cristaux est lévogyre.

4° *Avec la cinchonidine* on obtient les mêmes résultats qu'avec la cinchonine.

5° *Avec la strychnine*, la cristallisation est belle, mais il n'y a pas de dédoublement.

6° *La brucine* donne les mêmes résultats que la strychnine.

Dédoublement de l'acide méta-nitrophénoxypropionique.

Nous avons mis en œuvre : la cinchonine, la cinchonidine, la quinidine, la strychnine. Parmi tous ces alcaloïdes, la strychnine seulement fournit directement le sel de l'acide actif. Les sels de cinchonine et de quinidine précipitent à l'état huileux. Le sel de cinchonidine, en solution très diluée, cristallise mais l'acide n'est pas dédoublé.

Pour effectuer le dédoublement par la *strychnine*, on prend :

Acide	21gr,100
Strychnine	33,400

On dissout les 2 substances, à chaud au bain-marie, dans un mélange de 110 cc. d'alcool absolu et 1000 cc. d'eau. La cristallisation se fait lentement. Après un repos de 24 h. à la glacière, on obtient 25 gr. de produit cristallisé.

Il est nécessaire de procéder à 3 cristallisations successives faites dans les mêmes conditions de concentration et de température pour arriver à la constance du pouvoir rotatoire. Ainsi, 10 gr. de sel sont dissous, à chaud, dans 160 cc. d'alcool à 10 0/0; on obtient 8gr,3 de sel cristallisé. Le pouvoir rotatoire a été observé dans les conditions déjà définies au début de ce mémoire:

Sel brut	$[\alpha]_D = -16°66$
Sel cristallisé 1 fois	$-20,62$
— 2 fois	$-22,5$
— 3 fois	-25
— 4 fois	-25

L'acide isolé du dernier sel est lévogyre :

$$\alpha = -0°,50' \qquad [\alpha]_D = -51°,87$$

L'acide cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaune clair.

Un deuxième dédoublement fait dans les mêmes conditions, mais en amorçant la solution par un cristal de sel de strychnine pur obtenu dans une opération précédente, fournit le sel cristallisé presque pur d'emblée. En effet, une seule cristallisation a été suffisante pour arriver au pouvoir rotatoire maximum.

Les caractères distinctifs des divers acides et les conditions de leur dédoublement sont résumés dans le tableau suivant.

Alcaloïdes employés.	Acide nitro-phénoxypropionique		
	ortho.	méta.	para.
Cinchonine + 226°,5	Acide droit (excellents R^{ts})	Précipité huileux	Acide gauche (très mauvais R^{t})
Strychnine — 109°,8	Acide droit (excellents R^{ts})	Acide gauche (excellents R^{ts})	Pas de dédouble^{mt} cristaux
Brucine — 80°	Pas de dédoubl^{mt}) cristaux	Pas essayé	Pas de dédouble^{mt} cristaux
Quinidine + 236°,77	Précipité huileux	Précipité huileux	Acide droit très pur
Yohimbine + 56°	Acide droit (excellents R^{ts})	Pas essayé	Acide gauche (très bons R^{ts})

Propriétés des acides.

Racémique	P.F. = 156-157°	P.F. = 109-110°	P.F. = 130-140°
Actif	P.F. = 111-112°	P.F. = 101-102°	P.F. = 89-90°
$[\alpha]_D =$	± 166.25	± 51.87	± 53.7

Laboratoire de chimie thérapeutique,
Institut Pasteur, Paris.

N° 38. — Réaction nouvelle des cétones ; par Cam. GILLET.

(9.2.1923.)

Un article publié dans ce *Bulletin* (1) par MM. J. Bougault et R. Gros, sur la caractérisation des cétones, m'oblige à revenir sur une note parue en 1899 (2) « sur une réaction nouvelle des cétones ».

Dans cette note nous disions : « Si on verse dans une solution aqueuse diluée d'acétone, un fort excès de réactif de Nessler, il

(1) Ce *Bulletin* 1922, p. 1348.
(2) *Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1899, t, 13, p. 170.

se forme après quelques instants un précipité jaune citron, d'apparence cristalline au microscope, tout à fait caractéristique et dans lequel l'acétone se trouve combiné à l'iodure mercurique. Cette réaction si simple est d'une sensibilité extrême, elle décèle des traces d'acétone (1 g^{tte} dans un litre d'eau). Si elle n'a pas été signalée jusqu'à présent, cela tient sans doute à ce qu'elle ne se produit que dans des solutions relativement étendues; la présence d'une proportion un peu forte d'acétone empêche la formation du précipité. La diméthylcétone n'est pas seule à donner cette réaction; les diverses cétones qu'il a été possible de soumettre à l'essai se sont comportées de la même façon. » Par suite de circonstances diverses, cette étude n'a pas été poursuivie et elle a été arrêtée lorsque nous avons eu déterminé la composition du précipité. Celle-ci correspond à la formule :

$$C^3H^6O.Hg^2I$$

Cette réaction a déjà permis de retrouver la forme cétonique dans plusieurs travaux de chimie organique. Elle a aidé, l'année dernière, à retrouver la cause de la contamination d'une eau de puits.

Le procès-verbal de la réunion du 3 décembre *1908* de la Chemical Society rapporte une communication de MM. J. E. Marsh et R. de J. F. Stucthers qui ont étudié l'action du réactif Nessler sur les cétones. Ces auteurs semblaient aussi ignorer notre note parue en *1899*.

N° 39. — Sur la cryoscopie du diphényle dans l'acide acétique; par M. A. BERLANDE.

(2.3.1923.)

La détermination d'un poids moléculaire par la méthode cryoscopique nécessite, lorsque le solvant est hygroscopique, une éprouvette hermétiquement close, dans laquelle l'agitation est réalisée au moyen d'un dispositif spécial : anneau de platine par exemple. Bien que ne disposant pas d'un cryoscope fermé, j'ai cru pouvoir effectuer quelques déterminations cryoscopiques relatives au diphényle en solution très diluée dans l'acide acétique, au moyen du dispositif simple suivant :

Un gros tube à essai contenant le solvant est introduit dans une éprouvette à travers le bouchon qui ferme celle-ci. L'ensemble est placé dans un verre contenant un mélange réfrigérant (solu-

tion de chlorure d'ammonium dans l'eau). La température est indiquée par un thermomètre de Beckmann divisé en centièmes de degré : il est possible d'apprécier le 1/5 de division. L'acide acétique utilisé a un point de fusion voisin de 16°; il a été obtenu à partir d'un acide cristallisable auquel on a fait subir trois cristallisations successives.

Le tube à essai contient environ 13 grammes de solvant. Il est maintenu fermé pendant la plus grande partie de l'expérience. On le débouche seulement lorsque la température du liquide qu'il renferme est voisine de la température de congélation. On introduit alors le thermomètre et l'agitation est réalisée au moyen de ce dernier.

Voici un exemple de détermination, la solution de diphényle étant moyennement diluée :

	gr
Poids d'acide acétique	13,400
Poids de diphényle	0,272
Abaissement de la température de congélation	0°520

Poids moléculaire calculé : 152. Poids moléculaire théorique : 154.

Si l'on fait usage de solutions plus concentrées, les valeurs trouvées pour le poids moléculaire croissent sensiblement avec la concentration :

	gr	gr
Poids d'acide acétique	12,700	13,400
Poids de diphényle	0,478	0,797
Abaissement de la température de congélation	0°874	1°320
Poids moléculaire calculé	168	176

Les solutions très diluées au contraire fournissent des valeurs du poids moléculaire très inférieures à la valeur théorique, et cela d'autant plus que la concentration en diphényle est plus faible :

	gr	gr
Poids d'acide acétique	13,150	14,250
Poids de diphényle	0,106	0,042
Abaissement de la température de congélation	0°220	0°098
Poids moléculaire calculé	142	118

Afin de rendre plus aisément comparables les mesures effectuées, rapportons-les à 100 grammes de solvant :

Poids de diphényle dissout	gr	gr	gr	gr	gr
dans 100 grammes	0,29	0,80	2,03	3,76	5,95
Abaissement de température de congélation	0°098	0°220	0°528	0°874	1°320
Poids moléculaire calculé	118	142	162	168	176

Ainsi, pour des solutions très diluées, par suite, pour de très faibles abaissements de température de congélation, l'écart entre le poids moléculaire réel et le poids moléculaire fourni par la cryoscopie est considérable. Cela provient, comme il est facile de s'en assurer de l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique par l'acide acétique. Cette absorption est particulièrement active pendant l'agitation du liquide au moyen du thermomètre. La tige de celui-ci, à sa sortie du liquide offre à la mince couche d'acide qui la recouvre une large surface d'absorption de la vapeur d'eau. Des fumées blanches peuvent être observées à l'ouverture du tube. D'ailleurs, la détermination de la température de congélation de l'acide sans addition de diphényle à des intervalles de temps de 10 à 15 minutes, par exemple, fournit des nombres constamment décroissants. Deux mesures consécutives présentent entre elles une différence de 2 à 3 centièmes de degré. Cet écart, peu important lorsque l'abaissement de température de congélation après dissolution de diphényle atteint 0°,5 à 1°, acquiert une importance considérable lorsque cet abaissement est seulement de 1 à 2 dixièmes de degré.

Le dispositif simple employé dans ces expériences fournit donc des résultats satisfaisants, à condition que la concentration de la solution acétique soit suffisante pour produire un abaissement d'au moins 0°,5. Dans le cas où l'on fait usage de solutions beaucoup plus diluées, il serait nécessaire d'installer dans les mêmes conditions deux appareils analogues, l'un pour le solvant pur, l'autre pour la dissolution et de corriger l'abaissement de température de cette dernière de celui que le solvant pur a fourni pour la même durée de l'expérience.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Alger.)

LES
HUILES D'ANIMAUX MARINS

Conférences faites au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
les 3 et 10 Février 1923.

Par M. Émile ANDRÉ

Docteur ès sciences physiques ; Pharmacien-chef de l'hôpital Beaujon.

PREMIÈRE PARTIE

Chimie des huiles d'animaux marins

La faune marine est extraordinairement riche en espèces les plus variées ; le nombre de celles que les naturalistes ont cataloguées est considérable. Il est certain, malgré cela, que beaucoup d'entre elles restent encore à découvrir.

Le sujet de ces conférences est loin d'être aussi vaste qu'il pourrait le paraître, il n'embrasse pas, vous le pensez bien, la faune marine tout entière, il est limité à un petit nombre d'espèces, à celles que l'homme utilise pour en retirer des corps gras. Les animaux exploités dans ce but appartiennent à trois grands ordres zoologiques : celui des Sélaciens ou poissons cartilagineux, celui des Téléostéens ou poissons osseux et celui des Mammifères marins.

Vous trouverez, sur ce tableau (p. 472), un certain nombre de renseignements complémentaires. Il n'y a guère, parmi les poissons osseux, que deux ou trois familles réellement intéressantes au point de vue de la production des corps gras, ce sont : les clupéidés, les gadidés, les salmonidés et les scombéridés; encore les deux dernières sont-elles fort loin de présenter le même intérêt que les deux autres.

Tous les Sélaciens ont le foie extrêmement développé et très riche en huile, quant aux mammifères marins, ce sont les seuls

animaux à température constante qui vivent dans les océans, une épaisse couche adipeuse placée sous leur peau les protège contre une déperdition de calories incompatible avec les conditions essentielles de leur existence.

Certaines autres huiles, qui sont, à vrai dire, des curiosités, ont fait l'objet de quelques recherches chimiques, j'ai fait figurer à la fin de ce tableau le nom des espèces animales dont on les a retirées.

Animaux marins utilisés pour la production d'huile.

Poissons.	**Sélaciens** (poissons cartilagineux).	Requins et squales divers (Sélachoïdés) Haies (Batoïdés). Chimères (Holocéphales).
	Téléostéens (Poissons osseux).	Harengs, Menhaden et Sardines (Clupéidés). Morues el Gades divers (Gadidés). Thons (Scombéridés). Saumons (Salmonidés).
Mammifères marins.	**Cétacés**	Baleines, Baleinoptères, Physeter, etc. Dauphins, Marsouins.
	Pinnipèdes....	Phoques et Morses.
	Siréniens	Dugong, Lamantin.
Animaux divers dont l'huile ou la graisse a été étudiée.		Petrel (Oiseaux longipennes, Procellaridés). Astérie (Echinodermes). Ours blanc (Carnivores ursidés).

Les huiles d'animaux marins sont fort peu connues du grand public et, pour beaucoup de nos contemporains, quelques mauvais souvenirs d'enfance concernant l'huile de foie de morue, constituent certainement tout le bagage des connaissances qu'ils possèdent sur ce sujet. Cependant, c'est en France, il y a plus de cent ans, que le premier chapitre de l'histoire de ces huiles a été écrit : il se trouve dans l'immortel travail de Chevreul intitulé « Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale » (1), ouvrage dont on peut dire qu'il est l'acte de naissance de la chimie organique moderne. Dans deux chapitres différents (le chapitre 2 du livre III et le chapitre 3 du livre IV) Chevreul a abordé l'étude de divers produits fournis par les animaux marins : la cétine ou spermacéti, l'huile de marsouin commun, l'huile de

(1) Paris, 1823.

dauphin et une huile de poisson du commerce. L'exposé détaillé des résultats obtenus par l'auteur m'entraînerait trop loin et je regrette de ne pouvoir m'y attarder. Dans les analyses qu'il a faites, Chevreuil n'a rien laissé échapper : acides distillables avec la vapeur d'eau, acides gras solides, acides gras liquides, glycérine, matières insaponifiables, rien n'est passé sous silence, le lecteur le plus malveillant chercherait en vain une omission ou une erreur.

Un long silence qui dura près de 80 ans suivit l'apparition de ce magistral premier chapitre; personne ne fut tenté, en France, de continuer cette partie du travail de Chevreul, sans doute parce que les huiles d'animaux marins ne sont point pour nous des produits de consommation journalière et aussi, peut-être, parce qu'il paraissait difficile de faire preuve d'aussi brillantes qualités dans de nouvelles recherches.

Il était naturel que celles-ci fussent entreprises par les chimistes des nations qui tirent de la pêche la plus grande part de leurs ressources alimentaires. Certaines d'entre elles se sont éveillées assez tard à la recherche scientifique, mais elles ont su rattraper rapidement le temps perdu.

Après une courte période d'initiation, la jeune et intelligente nation japonaise a produit une génération de savants dont les travaux font à la fois notre étonnement et notre admiration. La Norvège a su également développer d'une manière scientifique l'industrie de la pêche qui est pour elle une inappréciable source de richesse, un service chimique largement doté a contribué pour une part importante au développement de nos connaissances sur les huiles de poissons.

J'aurai, fréquemment, au cours de ces conférences, l'occasion de vous citer les noms de plusieurs chimistes norvégiens et japonais. Comme leur assonance est peu familière à des oreilles françaises, je les ai écrits sur ce tableau :

Norvégiens.	Japonais.
HEYERDAHL.	Mitsumaru TSUJIMOTO.
Henrik BULL.	Yoshiyuki TOYAMA.
SCHMIDT-NIELSEN.	Riko MAJIMA.
Thor LEXOW.	Sepi OKADA.
BONNEVIE SWENDSEN	KUBOTA.

M. Henrik Bull est l'actuel directeur du Laboratoire de chimie du service scientifique des pêches de Norvège, M. Schmidt-Nielsen

est professeur à l'Institut technique de l'Université de Trondhjem, MM. Thor Lexow et Bonnevie-Swendsen sont ses élèves. MM. Mitsumaru Tsujimoto et Riko Majima, sont tous deux professeurs à l'Université de Tokio, ils se sont déjà fait connaître du monde savant par les importants travaux qu'ils ont publiés. MM. Toyama et Okada sont leurs collaborateurs.

Avant de vous faire connaître les principaux constituants que l'on a réussi à isoler des huiles d'animaux marins, je parlerai tout d'abord des particularités que présente l'étude de leurs propriétés générales, celles-ci sont parfois si différentes de celles des autres corps gras qu'il est possible, avant tout examen approfondi, de tirer d'utiles conclusions sur la composition probable de certaines d'entre elles.

La densité des huiles de squales, vendues sous le nom d'huile de requin est quelquefois très faible, elle ne dépasse pas 0,870 à 0,880; elle peut même s'abaisser à 0,865, tandis que la densité des huiles animales et végétales est généralement comprise entre 0,920 et 0,930. Cette particularité est connue depuis longtemps, elle a été signalée dans divers ouvrages (1) où il est traité des huiles de poissons au point de vue de leur production industrielle. Il est curieux de constater que les chimistes ont refusé pendant longtemps d'enregistrer ces données affirmées, cependant, par des auteurs mieux placés qu'eux pour les vérifier. Comme elles s'écartaient largement des limites admises on eut vite fait de les considérer comme erronées et la conclusion qui découlait naturellement de cette manière de voir est assez grave; c'est que les huiles de requin, de faible densité, étaient falsifiées par addition d'huile de résine ou d'huile de pétrole. Le chimiste analyste a souvent raison de se méfier des fraudeurs mais il doit, parfois aussi, savoir se méfier de lui-même.

Pour ce qui est des constantes chimiques, l'indice de saponification est, quelquefois, excessivement faible; il est des cas où il s'abaisse jusqu'à 23 alors que sa valeur moyenne est généralement comprise entre 180 et 200. Ces basses valeurs s'observent pour les huiles dont la densité est faible; elles correspondent, comme cela est logique, à une teneur très élevée en matière insaponifiable.

La détermination de l'indice d'iode des huiles de poissons a

(1) Brannt, cité dans *U. S. Commission of fish and fisheries. Part XXVIII. Report of the Commissioner for the year ending*, June 30, 1892. p.231 Washington. *Government printing office*, 1904.

donné lieu à certaines remarques qui conduisent à penser que cette intéressante méthode d'analyse ne donne pas, pour elles, des résultats aussi certains qu'avec les huiles et graisses végétales ou celles des animaux terrestres. Wijs (1) a remarqué que l'indice d'iode de l'huile de foie de morue, déterminé au moyen de la solution acétique de ICl, est variable suivant la durée de contact de l'huile avec le réactif et dépend aussi de la masse de réactif employé. Pour obtenir la valeur maximum, il faut employer au moins 3 fois la quantité de réactif théoriquement nécessaire et prolonger la durée de contact au delà d'une heure; on obtient, dans ces conditions, des valeurs qui peuvent dépasser de 10 à 12 points celles que fournit le procédé de Hübl. Procter a obtenu des résultats analogues avec des huiles de phoque, de requin et diverses huiles de squales. La méthode de Hanus, fournit des résultats intermédiaires entre les valeurs déterminées d'après Hübl et d'après Wijs.

Si l'on ajoute à cela que Paal et Roth (2) ont constaté que l'huile de foie de morue fixe, par hydrogénation catalytique, une quantité d'hydrogène égale à 1, 31 fois celle qu'elle devrait fixer d'après son indice d'iode, on se rendra compte que des recherches nouvelles sont nécessaires pour élucider cette intéressante question.

Les méthodes d'analyse dont nous disposons pour étudier les corps gras et les connaître un peu mieux que par la détermination de quelques indices physiques ou chimiques nous obligent à les dissocier au préalable en saponifiant les éthers glycériques, ou autres, qui les composent. On parvient facilement ainsi à séparer en trois groupes les principes immédiats qui ont été libérés, ou qui se trouvaient déjà libres. Ce sont :

1° Les acides gras ou matières saponifiables;

2° La glycérine ;

3° Les matières insaponifiables constituées par des alcools insolubles dans l'eau et des carbures d'hydrogène.

Acides gras

Pour séparer les uns des autres les acides gras que l'on retire des huiles d'animaux marins, on applique les mêmes méthodes de travail que pour les acides des autres corps gras; il arrive,

(1) Wijs, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.* 1902, t. 5, p, 1193.
(2) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2290.

cependant, que certaines d'entre elles ne sont pas applicables, il en est d'autres auxquelles il faut faire subir certaines modifications, d'autres enfin ont été imaginées spécialement.

C'est surtout l'étude des acides éthyléniques qui présente des difficultés spéciales. Je rappelle que l'on peut séparer ces acides les uns des autres par deux méthodes différentes : celle des bromures et celles des dérivés hydroxylés.

Suivant leur degré de non saturation, les acides gras éthyléniques peuvent être classés en plusieurs groupes :

1	2	3	4
série $C^nH^{2n-2}O^2$	série $C^nH^{2n-4}O^2$	série $C^nH^{2n-6}O^2$	série $C^nH^{2n-8}O^2$ et $C^nH^{2n-10}O^2$
fixent Br^2	fixent $2Br^2$	fixent $3Br^2$	fixent 4 et 5 Br^2
série oléique	série linoléique	série linolénique	série clupanodonique

Les bromures du premier groupe sont liquides et se dissolvent dans l'éther, l'éther de pétrole, l'acide acétique et la benzine. Ceux du second groupe ne se dissolvent pas à froid dans l'éther de pétrole; ils sont solubles dans l'éther ordinaire, dans l'acide acétique et le benzène. Ceux du groupe 3 ne se dissolvent à froid dans aucun de ces dissolvants, mais ils sont solubles dans le benzène bouillant. Ceux du groupe 4, enfin, sont insolubles dans tous ces dissolvants.

Les bromures du groupe 2 et 3 cristallisent bien et fondent nettement à une température fixe, les bromures du groupe 4 cristallisent assez mal, ils sont poisseux, on est obligé, parfois, de les séparer par centrifugation des liquides au sein desquels ils ont pris naissance, car toute filtration est impossible. Lorsqu'on cherche à prendre leur point de fusion, ils commencent par brunir sous l'influence de la chaleur, leur couleur devient, ensuite, de plus en plus foncée, ils laissent dégager du brome et de l'acide bromhydrique, et lorsqu'ils fondent, enfin, sous la forme d'un liquide brun noir ils sont depuis longtemps décomposés. Je résume, ici, les propriétés de ces bromures :

a) Insolubilité dans les solvants organiques, y compris le benzène bouillant qui dissout l'hexabromure linolénique;

b) Teneur très élevée en brome;

c) Cristallisation peu nette, particularité due sans doute au poids moléculaire très élevé.

d) Ils sont décomposés par la chaleur avant d'avoir atteint la température de fusion ;

Teneur en brome de quelques dérivés bromés de la série clupanodonique.

	Br 0/0.
$C^{17}H^{26}O^2Br^8$	70.96
$C^{18}H^{28}O^2Br^8$	69.86
$C^{20}H^{32}O^2Br^8$	67.69
$C^{22}H^{34}O^2Br^{10}$	70.79

La création du groupe 4 est née de l'étude des huiles d'animaux marins; ses propriétés essentielles ont été mises en évidence, d'abord par les travaux du chimiste norvégien Heyerdahl, puis par ceux du savant japonais Tsujimoto. L'étude des dérivés bromés permet de compléter d'une manière utile les renseignements fournis par la détermination de l'indice d'iode. Supposons qu'une huile de poisson possède un indice d'iode de 160 par exemple, nous savons simplement qu'elle possède la propriété de fixer, par addition, une certaine quantité de ICl ou de IBr (que nous exprimons en iode); mais, il peut exister une infinité de mélanges de glycérides des acides de groupes 1, 2, 3 et 4, qui correspondent exactement à cette propriété, l'étude des composés d'addition que donnent ces acides gras avec le brome peut donner des éclaircissements complémentaires sur la nature du mélange.

L'expérience a montré que c'est généralement aux groupes 1 et 4 qu'appartiennent les acides non saturés des huiles de poissons et que c'est, au contraire, aux groupes 1, 2 et 3 qu'appartiennent les acides non saturés des huiles et graisses végétales, et ceux du plus grand nombre des huiles et graisses d'animaux terrestres. C'est là un fait essentiel sur lequel il y a lieu d'insister, car il caractérise nettement les huiles animales marines.

La méthode d'oxydation des acides éthyléniques par le permanganate de potasse en solution alcaline diluée, en opérant à basse température, revient à fixer sur eux 2 groupements monovalents — OH, autant de fois qu'ils contiennent la fonction éthylène - CH=CH -. L'oxydation par ce réactif ne s'arrête pas d'une façon rigoureuse à la formation de dérivés hydroxylés, elle est toujours poussée plus loin; mais cet inconvénient permet quand même d'utiliser la méthode dans le cas des huiles végétales. Avec les huiles d'animaux marins, au contraire, l'oxydation profonde paraît être la règle et la formation de dérivés hydroxylés l'exception, de telle sorte que la méthode ne leur est pas applicable.

Heyerdahl (1) signale qu'en partant de 50 grammes d'acides gras liquides de l'huile de foie de morue il n'a pu obtenir que deux grammes d'acides gras hydroxylés; Bedford indique bien que l'on peut obtenir des résultats plus satisfaisants en employant une solution à demi-saturée de permanganate de potasse (2), cependant il n'est pas à ma connaissance qu'on ait réussi à tirer de cette méthode des résultats très utiles. Elle a seulement permis d'obtenir, en partant de certains acides éthyléniques déjà purifiés, quelques dérivés oxhydrylés caractéristiques.

Distillation fractionnée des éthers méthyliques. — En 1906, le chimiste norvégien Henrik Bull (3) a utilement appliqué la méthode de distillation fractionnée des éthers méthyliques à l'étude des acides gras de l'huile de foie de morue. L'auteur obtenait ces éthers par action du méthylate de sodium sur l'huile; ils passent à la distillation dans la proportion de 80 0/0 à des températures d'ébullition variant entre 161° et 240° sous 10 millimètres. Dans les diverses fractions, Bull a réussi à caractériser les acides suivants : myristique, palmitique et stéarique en très petite quantité seulement; un acide monoéthylénique $C^{16}H^{30}O^2$ (appelé depuis acide zoomarinique), de l'acide oléique (18 à 20 0/0), un nouvel acide éthylénique $C^{20}H^{38}O^2$ l'acide gadoléique et de l'acide érucique $C^{22}H^{42}O^2$. C'est là un très bel exemple de séparation d'une série homologue d'éthers méthyliques d'acides monoéthyléniques, la seule peut-être qui existe dans la littérature chimique :

$C^{16}H^{30}O^2$	acide zoomarinique	F. — 1°
$C^{18}H^{34}O^2$	— oléique	F. 14°
$C^{20}H^{38}O^2$	— gadoléique	F. 24,5
$C^{22}H^{42}O^2$	— érucique	F. 34

Bull ne parvint pas à isoler, par cette méthode, les éthers polyéthyléniques des acides fortement non saturés; ils restèrent dans le ballon sous forme d'un de ces résidus goudronneux indistillables qui font le désespoir des chimistes.

(1) *New. Chem. researches on cod liver Oil. in : Cod liver oil and chemistry de T. Peckel Möller.* Londres et Christiana, 1895, p. 88 à 99.

(2) Bedford, *Inaugural Dissertation Halle a/S*, 1906, d'après Lewkowitsch, *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 6e édition, p. 578.

(3) *D. ch. G.*, t. 39, p. 3570. Une partie de ce travail avait été publiée en langue norvégienne en 1902.

Méthode des sels de lithium. — En 1920, Tsujimoto (1) a réussi à séparer ces acides par un procédé basé sur la solubilité, à basse température, de leurs savons de lithium dans l'acétone additionnée de 5 0/0 d'eau. Quand on maintient, pendant plusieurs heures, à 0° une solution de ces savons, titrant environ 6 gr. par 100 cc., les sels des acides fortement non-saturés restent dissous, alors que tous les autres sont précipités; il suffit de décanter et filtrer la solution claire et d'extraire les acides. Par ce procédé on peut, d'après l'auteur, doser d'une façon assez exacte la quantité d'acides fortement non-saturés contenus dans une huile.

J'ajoute enfin, que les acides gras saturés, que l'on peut extraire des huiles d'animaux marins hydrogénées, contiennent presque toujours des acides arachidique et béhénique, acides qui n'existent pas dans les huiles primitives. C'est là un moyen détourné d'établir qu'il existe dans ces huiles des acides éthyléniques en C^{20} et C^{22}.

Après vous avoir exposé les méthodes de travail qui permettent de séparer en divers groupes les acides gras des huiles d'animaux marins, je passerai rapidement en revue ces divers acides, en insistant sur ceux que l'on rencontre seulement dans cette catégorie de corps gras.

Acides gras solides

En l'état actuel de nos connaissances on peut dire que les acides gras saturés ne tiennent pas une grande place dans la composition chimique des huiles d'animaux marins. Il est vrai que nous connaissons encore bien peu de choses sur les glycérides que laissent déposer, par refroidissement, la plupart des huiles de poissons, car il est d'usage d'en séparer les matières solides par une filtration opérée à basse température. La « stéarine de poisson » que l'on obtient ainsi est vendue comme sous-produit, on l'utilise surtout dans l'industrie du cuir. Je ne crois pas qu'aucun chimiste ait eu la curiosité d'en entreprendre l'étude et tout ce que nous en savons se résume à quelques essais commerciaux.

Lewkowitsch (2) a constaté que des échantillons de stéarine de

(1) *Jour. of Chemical Industry Tokio*, t. **23**, n° 272, d'après *Chemische Umschau f. Fette Oel*, etc., 1920, t. **28**, p. 229.

(2) *Chemical Technology and Analysis of Fats Oils, and Waxes* 6e édition, vol. II, p. 441.

foie de morue pressés à + 30°, avaient un indice d'iode de 102, d'autres auteurs ont trouvé 110 et 116 pour des stéarines non pressées, les acides saturés : myristique, palmitique, stéarique, etc. n'y existent donc qu'en quantité très faible.

Les huiles de mammifères marins contiennent certainement des quantités plus grandes de ces derniers acides. On sait que la partie solide que laisse déposer l'huile contenue dans la tête du cachalot, le blanc de baleine ou cétine, est constitué par le palmitate de cétyle mélangé avec une petite quantité de stéarate d'octodécyle, mais nos connaissances sur ce sujet ne vont pas beaucoup plus loin. La stéarine des huiles de baleine, des huiles de phoque, etc. n'a jamais été étudiée plus sérieusement que celle des huiles de poissons.

Avant de quitter cette question, je tiens à vous dire au moins quelques mots d'un acide saturé de faible poids moléculaire, le seul que l'on ait rencontré dans les huiles d'animaux marins ; c'est l'acide phocénique que Chevreul a retiré de l'huile de dauphin et de l'huile de marsouin. Son histoire est fort intéressante et je ne résisterai pas au plaisir de vous la raconter rapidement.

Chevreul reconnut dès 1817 qu'il existe dans l'huile des dauphins et des marsouins, un acide qui se laisse entraîner à la distillation avec la vapeur d'eau, il le décrivit en 1819 sous le nom d'acide delphinique (1).

« A la fin de la même année, dit-il, je le trouvai dans les baies du Viburnum opulus où j'avais été conduit à le chercher d'après l'odeur que ces fruits exhalent lorsqu'on les écrase entre les doigts.

La raison qui m'a déterminé à changer le nom d'acide delphinique en celui d'acide phocénique, c'est le non de phocénine (de phocœna Marsouin) que j'ai donné à la susbtance de l'huile des dauphins et des marsouins qui m'a fourni le premier acide que j'ai examiné. Si l'on n'eût pas appelé Delphine l'alcali végétal du Delphinium, j'aurais préféré ce nom à celui de phocénine. »

Chevreul a étudié avec beaucoup de soin l'acide phocénique, il a préparé une série de phocénates bien cristallisés, ceux de baryum et de stontium notamment. Les dosages de baryum et de strontium qu'il a faits correspondent exactement à la composition théorique. Quand on lit la description de ses expériences, on admire avec quelle scrupuleuse probité scientifique il en a consigné les résultats, les chimistes étrangers qui insinuent que

(1) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, p. 104.

l'acide phocénique n'existe pas peuvent se reporter au travail de Chevreul et, sans doute, seront-ils moins sceptiques après l'avoir lu.

J'ai déjà eu l'occasion de vous dire qu'un des caractères dominants des huiles d'animaux marins est de contenir en fait d'acides non saturés, des acides monoéthyléniques d'une part, et des acides tétra et penta-éthyléniques d'autre part. Dans le plus grand nombre des cas les réprésentants des groupes intermédiaires semblent manquer.

Parmi les acides monoéthyléniques, il en est deux, l'acide oléique et l'acide érucique, qui sont des mieux connus; je n'insiste pas sur eux, l'étude des huiles d'animaux marins n'a rien apporté de nouveau à leur sujet.

Deux acides en $C^{16}H^{30}O^2$ ont été décrits : l'acide physétoléique et l'acide zoomarinique. La lecture des travaux publiés à leur sujet ne laisse pas la conviction certaine que ces deux acides sont différents l'un de l'autre.

L'existence de l'acide physétoléique a été signalée, pour la première fois, en 1854 par Hofstädter (1) dans l'huile de cachalot, Physeter macrocephalus. Un chimiste russe, Ljubarsky, l'a retrouvé dans l'huile du phoque de la mer Caspienne, Phoca capsica (2).

En 1910, Tsujimoto (3) a repris l'étude de l'huile de cachalot, il a retrouvé l'acide physétoléique et a pu isoler son éther méthylique par distillation fractionnée sous pression réduite. L'étude qu'il a faite confirme les résultats antérieurement obtenus. L'acide refroidi dans l'eau glacée se transforme en une masse pâteuse; sa densité est de $D_0^{20} = 0,8929$ et son indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4590$.

Le sel de baryum est fort peu soluble dans l'alcool à 95°. L'hydruration ne fournit pas l'acide palmitique mais un acide isopalmitique. Au contraire, Ljubarsky avait obtenu, par réduction du dérivé dihydroxylé de l'acide physétoléique du phoca capsica, de l'acide palmitique ordinaire.

L'acide zoomarinique que Bull a découvert en 1906 est resté longtemps désigné sous le nom fort mal commode « d'acide non dénommé de Bull ». Divers travaux poursuivis depuis 1914 à l'École supérieure technique de Trondhjem (Norvège), sous la

(1) *Ann. d. Chem.*, 1854, t. **91**, p. 117.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1898, t. **57**, p. 12.

(3) *Journ. Chem. Ind. Japan*, t. **24**, n° 275, d'après *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1921, t. **28**, p. 71.

direction du professeur Schmidt-Nielsen, par Bonnevie Swendsen et par Thor Lexow, ont permis d'établir que cet acide est très répandu dans les huiles d'animaux marins (huile de hareng, huile de sardine, etc.), Bull lui a enfin donné un nom en 1916; il l'a appelé acide zoomarinique (1).

L'acide zoomarinique fond à + 1° et donne, quand on l'oxyde avec ménagement par le permanganate de potasse en solution alcaline, un acide dioxypalmitique fondant à + 12°. La question de savoir s'il dérive de l'acide palmitique normal ou d'un acide isopalmitique ne paraît pas avoir été abordée. Pour Tsujimoto, l'acide physétoléique et l'acide zoomarinique ne sont pas différents l'un de l'autre, mais il parait difficile, en l'état actuel, de prendre position sur ce point.

L'individualité des autres acides du groupe $C^nH^{2n-2}O^2$ est encore incertaine. L'acide doeglique $C^{19}H^{36}O^2$, trouvé par Scharling en 1878 (2) dans l'huile de Rorqual rostré (cétacés), et l'acide jécoléique $C^{19}H^{36}O^2$, qu'Heyerdahl (3) aurait trouvé dans l'huile de foie de morue, sont assez généralement considérés comme un mélange d'acide oléique avec un acide en $C^{20}H^{42}O^2$. Leurs caractères chimiques n'ont été décrits que d'une manière insuffisante, et comme ils ont le tort d'être des acides gras à nombre impair d'atomes de carbone, on est assez enclin, dans le monde des chimistes, à contester leur existence.

L'acide gadoléique $C^{20}H^{38}O^2$, qui n'a pas le même défaut, est vu avec plus de bienveillance. Je vous ai déjà dit que Bull l'avait retiré de l'huile de foie de morue, en fractionnant, sous pression réduite, les éthers méthyliques des acides gras d'une huile préparée aux îles Lofoten. La fraction passant entre 223° et 225° sous une pression de 10 millimètres est du gadoléate de méthyle presque pur; elle représente environ 15 0/0 des éthers totaux. Par saponification, on obtient l'acide lui-même, il fond à 24°,5. Plusieurs recristallisations dans l'alcool ne modifient pas son point de fusion. L'indice de saturation et l'indice d'iode cadrent avec la formule $C^{20}H^{38}O^2$. Le sel de potassium est un peu plus soluble dans l'alcool que l'érucate de potassium, le sel de plomb est un peu plus soluble dans l'éther que l'érucate de plomb.

Autant que les travaux actuellement publiés permettent d'en

(1) *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1922, t. **29**, p. 54.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **43**, p. 257.

(3) *New Chem. researches on Cod liver oil* in : *Cod liver oil and Chem. de T. P. Möller*, Londres, 1895, p. 98.

juger, les acides $C^nH^{2n-4}O^2$ et $C^nH^{2n-6}O^2$ paraissent ne pas exister dans les huiles d'animaux marins; Fahrion a, il est vrai, décrit en 1896 un acide jécorique de formule $C^{18}H^{30}O^2$, il se basait pour adopter cette formule sur l'analyse des sels de baryum et de magnésium, mais d'autres données analytiques telles que l'indice d'iode et l'indice de saturation ne cadrent pas avec les valeurs théoriques (1).

Série clupanodonique ou odonique.

Acides fortement non saturés $C^nH^{2n-8}O^2$ et $C^nH^{2n-10}O^2$.

J'ai déjà indiqué comment les acides de ce groupe se distinguaient des autres acides non saturés par les propriétés de leurs dérivés d'addition bromés et par celle de leurs sels de lithium. Je n'y reviens pas.

Leur existence a été signalée dès 1895 par Heyerdahl (2), elle a été confirmée par Bull (3) en 1899, mais elle n'a été universellement admise qu'à partir de 1906, époque à laquelle Tsujimoto publia le résultat de ses recherches sur la composition de l'huile de sardine du Japon (4). Clupanodon mélanosticta, Clupéidés.

Cette série ne compte actuellement que trois représentants dont l'histoire est un peu embrouillée. Ce sont :

1° Un acide $C^{18}H^{28}O^2$ qui s'est appelé acide clupanodonique de 1906 à 1922 et qui n'a plus de nom pour l'instant;

2° L'acide arachidonique $C^{20}H^{32}O^2$;

3° L'acide clupanodonique $C^{22}H^{34}O^2$.

Acide $C^{18}H^{28}O^2$.

Il parait avoir été décrit en premier lieu par Heyerdahl (2) qui, à la vérité, s'est mépris sur sa véritable formule. En étudiant les dérivés bromés cristallisés qu'il avait obtenus en bromant les acides gras de l'huile de foie de morue, cet auteur constata que leur teneur en brome correspondait assez bien avec la formule

(1) *Chem. Zeit.*, 1893, t. **17**, p. 521.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Chem. Zeit.*, 1899, t. **23**, p. 966. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1900, t. **19**, p. 73.

(4) *Journ. College of Engin. Tokio Imp. Univ.* 1906, vol. 4, n° 21, 1908 n° 5. D'après Lewkowitsch, 6e éd. anglaise, vol. 2, p. 215.

$C^{17}H^{26}Br^{8}O^{2}$; il conclut de là à l'existence d'un acide $C^{17}H^{26}O^{2}$ qu'il appela acide thérapique pour exprimer l'opinion que cet acide joue le plus grand rôle dans l'action thérapeutique de l'huile de foie de morue. Heiduschka et Rheinberger (1) ont décrit ensuite les dérivés d'addition chloroidés et chlorobromés de ce même acide, mais les résultats de leurs analyses cadrent mieux avec la formule $C^{18}H^{28}O^{2}$. Peut-être pourrait-on maintenir pour lui le nom d'acide thérapique, puisqu'il s'en trouve actuellement dépourvu pour des raisons que je vous exposerai tout à l'heure en parlant de l'acide clupanodonique ; son existence parait démontrée par les travaux du professeur norvégien Schmidt-Nelsen (2) et de ses élèves, qui l'ont trouvé dans diverses huiles de poisson. Il n'existe pas seulement dans les huiles d'animaux marins, il a été retrouvé aussi dans les lécithines du cerveau de l'homme et du mouton (3).

Acide arachidonique $C^{20}H^{32}O^{2}$.

Cet acide a d'abord été entrevu par Bull (4), qui pense pouvoir affirmer sa présence dans l'huile de hareng.

Il a été découvert par le physiologiste anglais Hartley (5) qui l'avait extrait de la lecéthine du foie de l'homme en 1909.

D'autre part, Bonnevie Swendsen aurait trouvé dans diverses huiles de poissons un acide encore moins saturé, de formule $C^{20}H^{30}O^{2}$, mais il n'a publié le résultat de ses recherches qu'en norvégien et il m'a été impossible de me reporter au travail original.

L'existence d'un acide fortement non saturé en C^{20}, dans les huiles d'animaux marins, ne fait aucun doute, bien qu'il n'ait pas encore été isolé d'une façon certaine.

Acide clupanodonique $C^{22}H^{34}O^{2}$.

J'ai déjà dit que Tsujimoto, qui a découvert cet acide, s'est d'abord mépris sur sa véritable formule. En 1906, cet auteur a préparé à partir des acides gras de l'huile de sardine du Japon

(1) *Pharm. Zentralhalle*, 1911, t. **52**, p. 837.

(2) *Chem. Umschau f. Fette Oel*, etc., 1922, t. **29**, p. 54.

(3) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1375.

(4) *Chem. Zeit.*, 1899, t. **23**, p. 996. — *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1900, t. **19**, p. 73.

(5) *Journ. of Physiol.*, 1909, t. **38**, p. 353.

« *Clupanodon melanosticta* (clupéidés) », un polybromure insoluble dans la plupart des solvants organiques, dont la teneur très élevée en brome indiquait à n'en pas douter qu'il avait affaire à un acide polyéthylénique fortement non saturé. La formule la plus probable et la plus simple que permettait d'établir le dosage du brome correspondait à $C^{18}H^{28}O^2$.

Tsujimoto essaya bien de régénérer l'acide lui-même à partir du dérivé bromé mais il obtint, par la débromuration au moyen du zinc, un produit dont l'étude était impossible car il se transformait très rapidement à l'air en une substance résinoïde.

En 1914, Tsujimoto s'aperçut de l'erreur qu'il avait commise, lorsqu'un autre chimiste japonais Riko Majima montra en collaboration avec Sepi Okada que les acides liquides de l'huile de clupanodon mélanostica fournissent, par hydruration catalytique, fort peu d'acide stéarique et beaucoup d'acide béhénique (1). La teneur en brome du décabromure $C^{22}H^{34}O^2Br^{10}$ est très voisine de celle de l'octobromure $C^{18}H^{28}Br^8O^2$ (2).

En 1920, Tsujimoto a réussi à isoler l'acide clupanodonique presque pur. Il a utilisé pour cela la méthode des sels de lithium, dont je vous parlais il y a quelques instants (3). Les acides fortement non saturés, séparés par ce procédé ont été transformés en éthers méthyliques qui ont pu être fractionnés par distillation sous une pression de 5 mm. L'acidé clupanodonique ainsi obtenu dans un état très voisin de la pureté possède les propriétés suivantes :

Liquide légèrement jaune non solidifié à — 40°, s'épaissit mais reste liquide à — 50°, prend la consistance de la vaseline à — 78°; odeur de poisson.

$D_4^{15} = 0,9398$; indice de saturation, 172,5 (calculé 169,8); indice d'iode, 390 (par la méthode de Wijs, durée de contact 2 heures), (calculé 384,3); indice de réfraction, $n_D^{15} = 1,5040$; éther méthylique, $D^{15} = 0,9247$; Eb. = 222° sous 5 mm.; indice de réfraction, $n_D^{15} = 1,4960$.

La formule de constitution de l'acide clupanodonique n'est pas connue; les chimistes japonais Majima et Okada ont bien essayé d'appliquer à son étude la méthode des ozonides, mais ils n'ont pas publié les résultats de leurs recherches. Sans doute ont-ils dû rencontrer des difficultés considérables dans la sépa-

(1) Voir *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1922, t. 29, p. 261.
(2) Voir p. 475.
(3) Voir p. 477.

ration des nombreuses molécules fragmentaires provenant de la destruction par l'ozone.

En résumé, l'acide clupanodonique a pour formule $C^{22}H^{34}O^{2}$. C'est un acide à chaîne normale possédant 5 fois la fonction éthylène. Tsujimoto le croit très répandu dans la nature, il pense que sa présence serait générale dans les huiles d'animaux marins, il l'a rencontré également dans les huiles de poissons d'eau douce, dans celle des reptiles et des amphibies.

Les acides gras dont nous venons de parler existent dans les huiles d'animaux marins, soit combinés à la glycérine, soit combinés à d'autres alcools sur lesquels je reviendrai dans un instant.

La glycérine des huiles d'animaux marins ne présente rien de particulier, bien qu'on ait signalé, au cours de la guerre, que certaines huiles de baleine fournissaient à l'hydrolyse une glycérine fort impure contenant du triméthylène glycol et des bases organiques. Il n'y a là rien de surprenant; il s'agissait d'huiles de qualité inférieure extraites non pas du lard frais de baleine, mais de la chair déjà putréfiée et des os. On sait depuis longtemps que les graisses d'équarrissage et les suifs d'os de boucherie fournissent une glycérine souillée des mêmes impuretés.

Nous ne savons à peu près rien au sujet des glycérides des huiles d'animaux marins car il est impossible, avec les moyens dont nous disposons, de les séparer les uns des autres. Ils ne sont pas distillables sans décomposition, même dans le vide absolu, et comme ils sont pour la plupart incristallisables, tous nos faibles moyens de séparation se trouvent en défaut.

Matières insaponifiables.

1° *Alcools.* — Il arrive assez fréquemment d'ailleurs que les glycérides ne sont pas les constituants principaux des huiles d'animaux marins, il peut même arriver qu'ils fassent complètement défaut. Ils sont remplacés soit par des éthers d'acides gras et d'alcools de poids moléculaire élevé, soit par des carbures d'hydrogène, soit encore par un mélange de ces deux catégories de composés.

C'est en étudiant le blanc de baleine ou cétine que Chevreul a découvert le premier les éthers d'acides gras et d'alcools monovalents de poids moléculaire élevé. Je n'insisterai pas sur l'histoire de cet intéressant composé qui est bien connue. Chacun sait qu'il est en majeure partie constitué par du palmitate d'hexadécyle

normal, mélangé d'une petite quantité de stéarate d'octodécyle. Ces éthers n'existent pas seulement dans l'huile de cachalot, on les trouve également dans d'autres huiles de cétacés telle que l'huile de rorqual rostré (Hyperoodon rostratus); Chevreul en a retiré de l'huile de dauphin constituée pourtant en majeure partie par des glycérides.

Si ces deux alcools saturés sont connus depuis longtemps, il n'en est pas de même des alcools éthyléniques correspondants. On n'en connaît à l'heure actuelle qu'un seul : c'est l'alcool oléylique. Chevreul a annoncé son existence il y a plus de cent ans. Il aurait certainement réussi à isoler cet alcool, s'il avait eu entre les mains non pas le spermacéti, mais l'huile dont cette substance est extraite. En faisant cristalliser le spermacéti dans l'alcool, il constata qu'il est toujours souillé d'une substance liquide dont il obtint une petite quantité qui lui permit seulement de faire une analyse sommaire (1).

« Cette huile est très difficile à saponifier, dit-il, cependant on est parvenu à la convertir en acide margarique, acide oléique et en une matière grasse non acide qui m'a parue congénère de l'éthal. La petite quantité d'huile extraite de la cétine ne m'a pas permis d'en faire un examen suffisamment précis pour que je puisse lui assigner un rang définitif dans la classification des corps gras, mais tout porte à croire qu'elle appartient au même genre de corps gras que la cétine elle-même. *Il serait curieux de savoir si cette huile serait à la cétine ce qu'est l'oléine aux stéarines.* »

En 1920, Tsujimoto a abordé l'étude (2) de l'huile de cachalot et les résultats de ses recherches sont venus confirmer point pour point les vues prophétiques de Chevreul. La partie liquide de cette huile est constituée par du physétoléate d'oléyle et de l'oléate d'oléyle. Cette fois l'alcool oléylique a pu être isolé à l'état pur, en distillant sous pression réduite la partie liquide des matières insaponifiables acétylées. La fraction principale passe entre 215 et 220° sous 15 mm. L'alcool oléylique qu'on en retire par saponification est décrit comme un liquide légèrement jaune, bouillant à 205-208° sous 13 mm.; $D_4^{15} = 0,8527$; F. 2-3°; solidification —5°; $n_D^{15} = 1,4635$; indice d'iode 92.

L'hydrogénation catalytique le transforme en alcool octodécylique fondant à 58°,5.

(1) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (Paris 1823), p. 238.

(2) *Journ. Chem. Ind. Japan*, t. **24**, n° 275, d'après *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1921, t. **28**, p. 71.

Toyama (1) a retrouvé tout récemment cet alcool dans l'huile d'un squale très remarquable, le *Chlamydoselachus anguineus* Garman, dernier représentant d'une famille de sélaciens aujourd'hui disparus (*Chlamydoselachidés*). L'huile qu'on retire de son foie contient environ 50 0/0 de matière insaponifiable constituée en grande partie par de l'alcool oléylique et du squalène (carbure d'hydrogène sur lequel je reviendrai dans quelques instants).

L'alcool oléylique n'était guère connu jusqu'à ces dernières années, Bouvault et Blanc (2) l'avaient préparé en réduisant l'acide oléique par le sodium, au sein de l'alcool absolu, mais ils n'avaient pas pu obtenir un produit pur.

Glycols des huiles de foie de raies et de squales.

J'ai déjà eu l'occasion de signaler, l'année dernière à pareille époque, la découverte alors toute récente de deux glycols fort curieux, dans les huiles de foie de squales. Ces deux glycols ont reçu le nom d'alcool sélachylique et d'alcool batylique. Ces noms sont tirés des trois grands groupes en lesquels on divise les sélaciens : Les sélachoïdés ou squales; les batoïdés ou raies; les holocéphales ou chimères.

En étudiant les huiles de foie d'une série de squalidés pour y rechercher le squalène, Tsujimoto constata qu'un certain nombre de ces huiles sont riches en substances insaponifiables mais ne contiennent cependant pas de carbures d'hydrogène. Leur étude fut remise à plus tard, et c'est seulement l'année dernière que le même auteur, en collaboration avec Yoshiyuki Toyama a publié les premiers résultats de ses nouvelles recherches (3).

La première huile étudiée à ce point de vue fut celle retirée du foie de l'*Hexanchus Corinus* Jordan et Gilbert, squale de la famille des Hexanchidés. Elle contient environ 16 0/0 d'insaponifiable et pas de squalène. Le dosage de la glycérine obtenue par saponification permet d'établir que les acides gras, qui représentent 80 0/0 du produit, sont combinés pour 58 0/0 avec le reste trivalent glycéryle et pour 30 0/0 avec d'autres alcools contenus dans l'insaponifiable. Ces alcools sont au nombre de deux ; l'un est cristallisé, l'autre liquide. Le premier est beaucoup moins soluble dans l'acétone que le second, ce qui permet de les séparer

(1) *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1922, t. **29**, p. 238.
(2) *Bull. Soc. ch.*, 1904, t. **31**, p. 1210.
(3) *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1922, t. **29**, p. 27, 35, 43, 237, 245, 376.

l'un de l'autre. Celui qui est solide à la température ordinaire a reçu le nom d'alcool batylique, l'autre celui d'alcool sélachylique. L'étude de leurs propriétés physiques et chimiques a permis d'établir les faits suivants :

L'alcool batylique a pour formule $C^{20}H^{42}O^3$, c'est donc un produit saturé, appartenant à la série aliphatique, il fond à 69°,5, l'acétylation permet de mettre en évidence deux fonctions alcool, le troisième atome d'oxygène contenu dans la molécule n'est pas acétylable, il paraît engagé dans une fonction éther oxyde.

L'alcool sélachylique est liquide à la température ordinaire, il a pour formule $C^{20}H^{40}O^3$; comme le composé précédent, il possède deux fonctions alcool, son éther diacétique bout à 242° sous 5 mm., son indice d'iode est de 65, ce qui démontre la présence d'une liaison éthylénique dans sa molécule. L'hydruration catalytique en présence du noir de platine fournit un composé cristallisé de formule $C^{20}H^{42}O^3$ fondant à 69°,5 identique à l'alcool batylique.

Les auteurs poursuivent leurs recherches, elles leur permettront, pensent-ils, d'établir la constitution de ces deux intéressants composés.

L'huile de foie d'*Hexanchus corinus* Jordan et Gilbert, contient davantage d'alcool sélachylique que d'alcool batylique. D'autres huiles ont été étudiées pour y rechercher la présence de ces deux glycols. Ils ont été retrouvés dans les suivantes :

HUILES DE FOIES DE SÉLACIENS

Sélachoïdés (ou **Squales**).

Hexanchus corinus (Jordan et Gilbert).
Cirrhigaleus barbifer (Tanaka).
Somniosus microcephalus (Bloch et Schneider).
Lepidorhinus kimbei (Tanaka).
Zamèus squamulosus (Günther).
Scymnorhinus licha (Bonnaterre).
Centroscyllium Ritteri (Jordan et Fowler).
Heptranchias deani (Jordan et Starks).
Galeocerdo tigrinus (Müller et Henle).
Centrophorus (non déterminé).

Batoïdés (ou **Raies**).

Narcacion tokionis (Tanaka).

Holocéphales (ou **Chimères**).

Chimœra Owstoni (Tanaka).

Cette liste d'alcools, déjà assez importante, va très probablement s'allonger encore, car les chimistes japonais continuent leurs travaux avec autant de persévérance que de bonheur, et chaque année apporte une nouvelle et intéressante contribution à nos connaissances sur la chimie des huiles d'animaux marins. Le mois dernier, Tsujimoto a annoncé qu'il vient de découvrir une nouvelle catégorie d'huile de poissons riches en matières insaponifiables qui semblent être des alcools d'un genre nouveau (1). Leur étude n'est pas encore très avancée. Il ne s'agit plus cette fois d'un squale, mais d'un poisson osseux, le *Stéreolepsis ischinagi* Hilgendorf, de la famille des Serranidés. Le foie de cet animal est petit, puisque celui d'un poisson d'une longueur de 2 mètres et d'un poids de 120 kilos, pesait seulement 1930 grammes; il contenait un peu plus de 40 0/0 de son poids d'une huile difficile à extraire, dont la partie insaponifiable est constituée par un ou plusieurs alcools liquides, fortement non saturés (indice d'iode 299), de consistance visqueuse et possédant une odeur de résine très marquée.

Il faut ajouter enfin que le cholestérol existe en petite quantité dans toutes les huiles animales marines, tout comme dans les autres huiles animales. On peut, dit-on, le séparer des autres alcools au moyen de la digitonine, mais la technique détaillée et précise pour y parvenir n'a pas encore été publiée.

Carbures d'hydrogène.

J'ai eu l'occasion de vous parler l'année dernière d'une façon très succincte des carbures d'hydrogène qui ont été trouvés dans les huiles de squales. Ils sont actuellement au nombre de deux : l'un fortement non saturé a pour formule $C^{30}H^{50}$, ou ($C^{29}H^{48}$?). Il possède 6 liaisons éthyléniques et porte le nom de squalène ou spinacène; l'autre est un carbure saturé de formule $C^{18}H^{38}$, il n'a pas reçu de nom, sa formule est celle d'un octodécane.

Le squalène aurait dû être découvert en France. Un pharmacien de Nice, M. Marcellet, a étudié en 1913 et 1914 une série d'huiles animales marines et a publié deux Notes préliminaires intitulées : « Analyses des huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince de Monaco, lors de ses croisières scientifiques » (2). La première porte sur des huiles de cétacés, la deuxième sur une

(1) *Chem. Umschau f. Fette Oele*, etc., 1922, t. **29**, p. 385.
(2) *Bulletin de l'Institut Océanographique*, n° 290, 30 avril 1914.

série d'huiles de squales. L'auteur a fourni sur ces dernières huiles un certain nombre de renseignements qui sont d'inégale valeur. Il a opéré sur elles 10 déterminations d'ordre physique et 10 autres d'ordre chimique. Ces données sont fort intéressantes, mais on regrette, après avoir lu le travail de M. Marcellet, qu'il n'ait pas apporté plus de hâte à aborder l'analyse immédiate de certaines de ces huiles, dont la densité, l'indice d'iode, l'indice de saponification, la haute teneur en matières insaponifiables indiquent, à n'en pas douter, qu'il a eu affaire à des produits qui contenaient du squalène et sans doute aussi les alcools batylique et selachylique.

La mobilisation arrêta ces recherches, et, pendant la guerre, en 1915, 1916 et 1917, le squalène était découvert presque en même temps, en deux points très éloignés du globe, à Lisbonne et à Londres d'une part, et au Japon d'autre part.

Il est certain cependant que longtemps avant cette époque, en 1899, le chimiste analyste anglais Allen a eu entre les mains du squalène. Il a décrit, en effet, des huiles de requin de densité 0,866 à 0,874, qui contenaient de 70 à 83 0/0 d'insaponifiable. Cette matière insaponifiable, dit-il, était d'un beau jaune brillant comme l'huile elle-même, elle ne contenait ni azote ni oxygène et développait par le chauffage une odeur qui était celle de l'huile de résine, et il conclut à une falsification (*Commercial organic analysis*, vol. II, part. I, 1899, p. 200-201 et 206).

C'est une erreur tout à fait semblable qui a amené la découverte du squalène en 1916. Les mêmes constatations faites sur un lot d'huile de poisson expédiée du Portugal en Angleterre amenèrent naturellement des conclusions identiques. Mais, cette fois, le vendeur ne voulut point se laisser faire. Il fit analyser son huile par un contre-expert, un chimiste allemand du nom de Hugo Mastbaum installé à Lisbonne. Celui-ci commença d'abord par conclure comme son confrère anglais à une falsification par l'huile de résine. Il fallut pour le convaincre qu'on lui apportât dans son laboratoire les deux variétés de poissons, le caroco et le baroso (1) qui avaient servi à préparer l'huile. Les foies furent extraits en sa présence, et l'huile qu'ils fournirent fut comparée à l'huile faussement suspectée. Le doute n'était plus possible. Mastbaum publia dans le *Chemiker Zeitung* (2), une note relatant les faits

(1) Le caroco est le Scymnus lichia (Cuvier), le baroso est le Centrophorus granulosus.

(2) *Chem. Zeit.*, 1915, t. **39**, p. 889.

ci-dessus, mais il ne poussa pas plus loin ses recherches. C'est un chimiste anglais, Chapman (1), qui, en 1917, a isolé des huiles de foie de ces deux squalidés, un carbure d'hydrogène fortement non saturé de formule $C^{29}H^{48}$ qu'il appela le spinacène, car certains naturalistes appellent spinacidés la famille de squales appelés le plus souvent squalidés.

En même temps (en 1916), Tsujmoto (2) avait étudié toute une série d'huiles de foies de squales pêchés dans les mers du Japon, et en avait retiré un carbure $C^{30}H^{50}$ qu'il avait appelé squalène. Il y a de très grandes probabilités pour que le spinacène et le squalène ne soient qu'un seul et même composé.

Il est assez facile d'obtenir du squalène pur, certaines huiles de squales en contiennent jusqu'à 90 0/0 de leur poids; tel est le cas de l'huile du *squalus Mitsukurii*, Jordan et Snyder. En distillant cette huile sous pression réduite, on peut très facilement en retirer du squalène pur.

C'est un carbure hexaéthylénique; ses principales propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

Squalène ou spinacène (Propriétés physiques).

Formule $C^{30}H^{50}$ (Tsujimoto)	Formule $C^{29}H^{48}$ (Chapman)
D_0^{15} 0,8591	D_{15}^{15} 0,8610
Eb./8 mm. 265°	Eb./9 mm. 260°
Pouvoir rotatoire nul	
Chaleur de combustion 10.773 c.	
n_D^{20} 1,4965	n_D^{15} 1,4987
Indice d'iode (Wijs) 388	Indice d'iode (Wijs) 367

Les données de Tsujimoto et celles de Chapman concordent assez bien.

Le squalène possédant 6 fois la fonction éthylène fournit un hexachlorhydrate, un hexabromhydrate, un hexaiodhydrate.

Le premier de ces composés est très facile à obtenir, il est très bien cristallisé et peut servir à rechercher et à doser le squalène dans les huiles. L'action du brome fournit un dodécabromure. Par hydruration catalytique, en présence du noir de platine, il fixe 6 molécules d'hydrogène en donnant un carbure saturé

(1) *Chem. Soc.*, 1917, t. **111**, p. 56-59; 1918, t. **113**, p. 458. — *Analyst*, 1917, t. **42**, p. 161-168.

(2) *Journ. of. Ind. and Eng. Chem.*, 1916, t. **8**, p. 889; 1920, t. **12**, p. 63.

$C^{30}H^{82}$ isomère du triacontane normal. Mais, tandis que ce dernier composé est solide et fond à 66°, le dodécahydrure de squalène est liquide.

Les recherches poursuivies depuis 1916 par Tsujimoto et ses collaborateurs ont permis d'établir que le squalène se rencontre assez fréquemment dans les huiles de sélaciens appartenant au groupe de sélachoïdés, et, jusqu'ici, sa présence paraît limitée à ce seul groupe. Les huiles qui en contiennent ont toujours une faible densité. Le nombre des espèces chez lesquelles ce carbure a été rencontré atteint environ une vingtaine à l'heure actuelle; leur nom figure sur le tableau suivant (p. 492).

Naturellement, on s'est efforcé de déterminer la constitution de cet intéressant composé.

Chapman a observé que le spinacène (squalène de Tsujimoto) distillé sur du sodium, subit une décomposition fort intéressante. Sous une pression de 45 mm., il passe d'abord à 84-88° une fraction représentant environ 1/6 du produit mis en œuvre, puis la température d'ébullition s'élève progressivement, il passe plusieurs fractions dont aucune ne présente de point d'ébullition fixe, il passe enfin du squalène pur, tandis qu'une substance visqueuse et incolore reste comme résidu. Le liquide mobile passé en premier lieu est une essence légère facilement entraînable par la vapeur d'eau. La majeure partie bout à 69° sous 20 mm. L'étude qu'en a faite Chapman permet de lui attribuer la formule $C^{10}H^{18}$. C'est un composé cyclique non saturé possédant une liaison éthylénique; on doit le considérer comme un cyclohydroterpène. Parmi les composés appartenant à ce groupe, il en est deux dont il se rapproche beaucoup par sa densité, son indice de réfraction et son point d'ébullition. Ce sont le dihydromyrcène et le cyclolinaloolène.

Les chimistes japonais se sont efforcés, eux aussi, de pousser plus avant l'étude du squalène. En le soumettant à la distillation pyrogénée, sous la pression atmosphérique, Kubota a obtenu de l'isoprène et le même carbure $C^{10}H^{18}$ (1). Il a essayé, sans obtenir de résultat précis, d'établir la formule de constitution du squalène en le décomposant par l'ozone.

Ces quelques données, assez vagues encore, ont fait dire que le squalène est un terpène animal, et qu'il est plus proche parent du cholestérol que des matières grasses proprement dites (2).

(1) *Journ. of. Ind. and Eng. Chem.*, 1920, t. **12**, p. 63.

(2) Il se pourrait que le ou les alcools résineux que Tsujimoto vient de découvrir dans l'huile du *stéréolepsis ischgani* Hilgendorf, et dont l'indice d'iode est de 299 se rattachent au groupe chimique du squalène.

Noms	Familles	Densité à + 15°	Insaponifiable p. 0/0	Squalène p. 0/0	Auteurs
1. **Squalus Mitsukurii** ..... (1). (Jordan et Snyder.) (Détermination zoologique encore incertaine)... (2).	Squalidés.	0,8644	90,2	84,8	Tsujimoto.
		0,8662	87,3	82,4	—
2. **Pristinrus pilosus**..... (Garman.)	Scylliorhinidés.	0,8664	85,5	79,4	—
3. **Deania eglantina**..... (Jordan et Snyder.)	Squalidés.	0,8721	72,9	58.3	—
4. **Chlamydoselacus angineus**..... (1). (Garman.)	Chlamydosélachydés.	0,8749	51,7	7.1	—
(2).		0,8885	37,1	»	—
5. **Lepidorhinus foliaceus**..... (Günther.)	Squalidés.	0,8842	62,7	»	—
6. **Centrophorus atromarginatus**..... (Garman.)	—	0,8845	58,3	»	—
7. **Zameus squamulosus**..... (1). (Günther.)	—	0,8839	43,6	27,6	—
(2).		0,8825	43,7	19,5	—
8. **Centrophorus Acus**..... (Garman.)	—	0,8866	62,9	»	—
9. **Lepidorhinus Kimbei** ..... (Tanaka.)	—	0,8884	51,3	30,3	—

10. **Dalatias licha** (Bonnaterre.)	Dalatiidés.	0,8890	48,5	29,9	Tsujimoto.
11. **Centrosoymnus Owsoni** (Garman.)	Squalidés.	0,8926	46,3	24,3	—
12. **Centroscyllium Ritteri** (Jordan et Fowler.)	—	0,8979	36,9	13,5	—
13. **Cetorhiuns maximus** (1). (Günner.)	Cetorhinidés.	0,8969	48,4	26,0	—
(2).		0,8839	41,9	»	—
(3).		0,8859	55,5	»	—
14. **Cirrhigalens barbifer** (Tanaka.)	Squalidés.	0,9009	28,8	Petite quantité.	—
15. **Etmopterus frontimaculatus** (Pietschmann.)	—	0,9079	24,1	id.	—
16. **Carcharias Owstoni** (Garman.)	Carchariidés.	0,8730	79,8	65,1	—
17. **Echinorhinus brucus** (Bonnaterre.)	»	0,8806	68,6	53,0	—
18. **Carcharias ferox** (Risso.)	Carchariidés.	0,8930	46,6	35,0	—
19. **Centrophorus granulosus**	Squalidés	0,8637	»	»	Mastbaum-Chapman.
20. **Soymnus lichia**	—	0,8711	»	»	—

Le deuxième carbure d'hydrogène rencontré dans les huiles de foies de sélachoïdés, l'isooctodécane, n'a pas la même importance que le squalène. La découverte en est due à Tsujimoto. Il n'a été rencontré jusqu'ici qu'une seule fois dans l'huile de foie du requin géant *Cetorhinus maximus*, Günner; il y est associé au squalène; encore faut-il ajouter que sur trois échantillons d'huile examinés et provenant chacun d'un animal différent, un seul contenait de l'isooctodécane.

L'huile d'où fut retiré ce carbure en contenait 8 0/0. Il passe à la distillation bien avant le squalène, car il bout à 164° sous 13 mm., son indice d'iode est sensiblement nul. La détermination de son poids moléculaire (cryoscopie) et de sa composition centésimale lui font attribuer la formule $C^{18}H^{38}$. Il bout à 294-296° à la pression ordinaire, son indice de réfraction est $n_D^{20} = 1,4395$; il est encore liquide à — 20°, alors que l'octodécane normal est un composé solide qui fond à 28° (1).

Tels sont les principaux faits actuellement connus concernant les substances insaponifiables que l'on rencontre dans les huiles d'animaux marins.

Constituants particuliers des huiles d'animaux marins.

Acides gras :

a) Saturés	Acide phocénique	$C^5H^{10}O^2$
b) Faiblement non saturés.	Acide physétoléique	$C^{16}H^{30}O^2$
	— zoomarinique	$C^{16}H^{30}O^2$
	— gadoléique	$C^{20}H^{38}O^2$
c) Fortement non saturés.	Acide thérapique	$C^{18}H^{28}O^2$
	— arachidonique	$C^{20}H^{32}O^2$
	— clupanodonique	$C^{22}H^{34}O^2$

Alcools :

a) Saturés	Alcool hexadécylique	$C^{16}H^{34}O$
	— octodécylique (éthal)	$C^{18}H^{38}O$
b) Non saturés	Alcool oléylique	$C^{18}H^{36}O$
c) Glycols	Glycol batylique (saturé)	$C^{20}H^{42}O^3$
	— sélachylique (non saturé)	$C^{20}H^{40}O^3$

d) Alcools résineux fortement non saturés (Huile de *Stereolepsis ischigani*, Hilgendorf).

Carbures d'hydrogène :

Fortement non saturé	Squalène
Saturé	Isooctodécane

(1) *Journ. of. Ind. and Eng. Chem.*, 1917, t. 9, p. 1098.

Certes, la faune marine contient un nombre immense d'espèces animales et les quelques huiles qui ont été étudiées paraissent bien peu de chose pour permettre de généraliser largement. C'est pour répondre à cette objection que j'ai tenu à faire figurer sur le tableau placé en tête de cette conférence les huiles de pétrel, d'astérie et d'ours blanc. Ces animaux sont profondément différents les uns des autres et profondément différents des sélaciens, des poissons et des cétacés; cependant, les huiles qu'on peut en retirer présentent les mêmes caractères essentiels.

Le pétrel possède la curieuse propriété de sécréter dans son estomac une huile qu'il peut évacuer par deux orifices placés sur son bec. Pour les uns, cette huile sert à la nourriture des jeunes pétrels; pour d'autres, elle représente un moyen de défense. En effet, lorsque la femelle est en train de couver ses œufs et qu'elle voit approcher un ennemi, elle lance à la figure de l'intrus un jet d'huile malodorante. Un chimiste australien a eu la curiosité d'examiner cette huile. Elle ressemble étrangement par ses propriétés chimiques à l'huile de cachalot (1).

L'année dernière, deux chimistes français, Hinard et Fillon (2) du Service scientifique des pêches du Ministère de la Marine, ont examiné l'huile que l'on peut extraire des astéries; ils ont trouvé qu'elle contient 39 0/0 de matières insaponifiables.

Henrik Bull (3) indique que l'huile d'ours blanc possède un indice d'iode de 147. Elle doit très probablement contenir des acides fortement non saturés du groupe clupanodonique.

En présence de ces constatations on peut bien dire qu'il se dégage des recherches effectuées au cours des vingt dernières années un certain nombre de données générales essentielles concernant la composition chimique des huiles d'animaux marins :

1° On rencontre dans ces huiles des glycérides d'acides fortement non saturés qui possèdent jusqu'à 5 liaisons éthyléniques dans leur molécule; c'est à ces acides qu'elles doivent leur odeur particulière;

2° Un certain nombre d'entre elles sont constituées par des mélanges très compliqués. On y trouve, à côté des glycérides, des éthers d'acides gras et d'alcools de poids moléculaire élevé, saturés ou non, possédant une ou plusieurs fonctions alcool;

(1) L. Carter, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1921, t. 40, p. 220.

(2) *C. R.*, 1921, t. 173, p. 935.

(3) D'après Lewkowitsch, *Chem. Technol.*, etc., 6e éd. anglaise, vol. II, p. 684.

3° On y rencontre aussi des carbures d'hydrogène de la série aliphatique, fortement non saturés ou saturés, de constitution certainement différente de celle des carbures normaux.

Examinons rapidement qu'elle est la portée de ces faits nouveaux au point de vue de la chimie, de la physiologie, et de la zoologie.

Il est classique de dire que les corps gras sont constitués par des mélanges d'éthers sels de la glycérine et des acides gras, et cela était vrai, d'une façon presque absolue, jusqu'à ces derniers temps.

Moins étroit dans ses vues, Chevreul avait classé dans le même groupe chimique que les graisses des corps qui ne fournissent pas de glycérine à la saponification tels que blanc de baleine; mais lorsque l'étude chimique des cires animales et végétales eut fait connaître que ces substances contiennent des éthers d'acides gras et d'alcools de poids moléculaire élevé, on fut tout naturellement amené à classer le blanc de baleine parmi elles. Il existait bien deux huiles qui étaient assez embarrassantes, c'étaient l'huile de cachalot et l'huile de rorqual rostré. Elles ne donnent pas de glycérine à la saponification, on les avait reléguées dans un coin en créant pour elles la classe des cires liquides.

Enfin, on a rapproché avec raison des corps gras et des cires d'autres substances qui sont extraites des pétroles : ce sont les paraffines, les vaselines et les huiles minérales.

Leur étude chimique montre qu'elles sont constituées par des carbures d'hydrogène de poids moléculaire élevé.

Entre ces trois catégories de substances, nous apercevions bien, à la vérité, certaines parentés : elles donnent toutes sur le papier une tache huileuse fixe, elles contiennent toutes des principes immédiats de poids moléculaire élevé, riches en carbone et en hydrogène; cependant, il existait une tendance très marquée à les séparer en trois groupes, bien distincts, séparés les uns des autres comme par une cloison étanche. L'étude des huiles d'animaux marins a fait tomber cette cloison; elles forment un trait d'union entre des substances qui nous paraissaient différentes. Leur étude ne nous amène pas à supprimer les classifications anciennes mais elle leur fait perdre beaucoup de leur rigueur. Au reste, nos théories n'ont de valeur que celle de nous aider à nous reconnaître parmi les faits. Disons simplement que les huiles d'animaux marins représentent une sorte de *trinité chimique*, puisqu'on y trouve à la fois des glycérides, des éthers d'alcools de poids moléculaire élevé et des carbures d'hydrogène.

Pour le physiologiste, les résultats qu'ont permis d'établir l'étude des huiles d'animaux marins présente aussi un grand intérêt. Vous avez pu voir quelle place importante occupent les composés éthyléniques dans leur composition; la nature ne les a certainement pas créés uniquement pour donner aux chimistes la satisfaction de préparer des dérivés bromés.

Le métabolisme des graisses a fait l'objet, au cours de ces dernières années, d'un nombre important de travaux.

D'après une théorie due au physiologiste anglais Leathes, on admet actuellement que les acides gras saturés ne sont pas directement comburés dans l'organisme animal et qu'il est nécessaire qu'ils subissent une préparation préalable. Celle-ci consiste en une déshydrogénation créatrice de liaisons éthyléniques et c'est dans le foie que cette déshydrogénation se produit. Les connaissances récemment acquises sur la composition des huiles d'animaux marins, qui sont pour un très grand nombre des huiles de foies, sont certainement d'accord avec la théorie de Leathes qui reçoit, de ce fait, une confirmation imprévue.

Il n'est pas douteux que les liaisons éthyléniques sont des points d'attaque préparés pour l'action ultérieure de l'oxygène, tout ce que nous connaissons de l'action de l'air sur les huiles, et en particulier les phénomènes d'autoxydations qui provoquent le rancissement, en sont une preuve certaine.

Quant au squalène, ce curieux carbure qui possède six fois la fonction éthylène, c'est évidemment un composé facile à scinder en molécules fragmentaires par oxydation. Sa chaleur de combustion est très élevée, 10.773 petites calories pour 1 gr., elle dépasse de 1.200 calories celle des huiles à glycérides; il nous apparait donc comme une forme très parfaite de mise en réserve d'énergie chimique (1).

Que peuvent bien penser les physiologistes de la présence, dans le foie d'un animal vivant, de l'isooctodécane, d'un de ces carbures saturés de la série aliphatique auxquels leur inertie chimique a fait donner le nom de paraffines? Ce composé n'a pas la même structure moléculaire que l'octodécane normal, cela ne fait pas de doute, mais sa découverte n'en reste pas moins fort troublante.

Pour le zoologiste, l'étude chimique des huiles d'animaux marins a révélé des particularités fort curieuses, qui montrent à

(1) La chaleur de combustion de l'huile de baleine est de 9.500 petites calories, celle de l'huile de foie de morue de 9.410.

l'évidence que les naturalistes peuvent tirer de la chimie des renseignements précieux pour la connaissance des animaux.

Nous avons vu que les huiles de foies de sélaciens présentent un ensemble de caractères chimiques particuliers qui nous obligent à classer certaines d'entre elles dans un groupe spécial, celui des huiles à carbures d'hydrogène ou huiles à squalène.

Le groupe d'animaux marins dont le foie contient des huiles à squalène est étroitement limité à un certain nombre de sélachoïdés. Or, au point de vue zoologique, les sélaciens, ou poissons cartilagineux, diffèrent profondément des autres poissons, ou poissons osseux. Je ne m'étendrai pas sur les caractères qui différencient les deux groupes, je dirai seulement qu'ils sont si nettement et si profondément tranchés que certains naturalistes se refusent à classer ces animaux ensemble.

La chimie permettra peut-être aussi de faire certains rapprochements entre des animaux qui sont profondément différents les uns des autres. Nous avons vu que l'alcool oléylique a été retiré d'une part de l'huile de cachalot et d'autre part de l'huile de foie du *Chlamydoselachus anguineus*, curieux squale qui est le dernier survivant d'une famille disparue. Le groupe des sélaciens a tenu, en effet, une place prépondérante dans la faune marine des époques géologiques les plus lointaines.

Les squales sont les plus anciens de tous les poissons, on retrouve la trace de leur existence (1) dans le silurien, premier terrain où il existe des restes d'êtres vivants végétaux ou animaux. A l'époque carbonifère, ils étaient certainement très nombreux et possédaient une très grande variété de formes; beaucoup d'entre elles ont entièrement disparu, mais les trois grands types des squales, des raies et des chimères existaient dès les époques les plus reculées et se sont continués jusqu'à nos jours.

On pourrait dire qu'en étudiant la composition chimique des huiles de sélaciens, Tsujimoto et ses collaborateurs ont commencé d'écrire un chapitre de *paléontologie chimique*. Les premiers résultats qu'ils ont obtenus dans leurs recherches touchent de très près une question qui passionne depuis longtemps géologues et chimistes : c'est celle de l'origine des pétroles. L'hypothèse de l'origine animale marine est actuellement celle qui semble prendre le pas sur toutes les autres. Le fait que l'on ait trouvé des carbures d'hydrogène dans le foie extrêmement développé d'animaux marins qui abondaient aux époques géologiques lointaines et par-

(1) Scutelles dermiques, restes de peau, dents.

ticulièrement pendant la période carbonifère, constitue certainement un argument d'une réelle valeur en faveur de cette hypothèse.

Ces quelques aperçus nous montrent que l'étude des huiles d'animaux marins intéresse à la fois la chimie, la physiologie, la zoologie et la géologie. Tout est dans tout, disent les philosophes, nous sommes chimistes et nous dirons, avec Duclaux, que la chimie est au fond de tout et que rien ne saurait lui échapper.

DEUXIÈME PARTIE

Production et usages des huiles d'animaux marins (1).

La deuxième partie de ces conférences paraîtra dans le journal *Chimie et Industrie*. Nous avons pensé que les documents techniques et statistiques qu'elle comporte s'y trouveraient mieux à leur place; nous en donnons seulement un résumé pour les lecteurs du *Bulletin*.

Les huiles d'animaux marins font l'objet d'un mouvement commercial considérable. Indépendamment des usages médicinaux ou alimentaires que reçoivent certaines d'entre elles, d'importantes applications industrielles leur assurent des débouchés permanents sur le marché des corps gras.

Nous donnons ci-dessous un tableau de la classification commerciale des huiles d'animaux marins, nous y avons fait figurer également certains renseignements géographiques concernant les principaux centres de production.

La classification commerciale en huiles de poissons, huiles de foies, huiles de lards et huiles de déchets reste encore la plus commode.

Les huiles de poissons sont fournies par les poissons gras, par

(1) Je dois à l'obligeante bienveillance de M. le Professeur Gruvel, du Muséum d'histoire naturelle, une bonne part des documents qui m'ont servi à rédiger cette deuxième conférence. J'ai trouvé auprès de lui et de tout le personnel de son laboratoire l'accueil le plus cordial; je tiens à adresser à tous mes remerciements les plus sincères.

Je remercie également M. le Professeur Joubin, membre de l'Institut, qui m'a également fourni d'utiles renseignements au cours des quelques instants d'entretien qu'il a bien voulu m'accorder à deux reprises différentes.

M. Einar Hytten, de la Maison Hytten et Wildhagen de Sandfjord (Norvège) m'a très aimablement procuré divers échantillons d'huile de baleine, d'huile de baleine hydrogénée et d'huile de hareng que j'ai pu présenter aux auditeurs de ces conférences.

Classification commerciale des huiles d'animaux marins. Pays producteurs.

Huiles de poissons entiers.			
Clupéidés.	Hareng	Clupea harengus	Norvège, Écosse, Prusse orientale.
	Menhaden	Brevoortia tyrannus	Côte Est de l'Amérique du Nord.
	Hareng du Japon	Clupea pallasi	Japon.
	Sardine	Alosa sardina	(voir huiles de déchets).
	Sardine du Japon	Clupanodon melanosticta	Japon.
	Sardine des Indes	Clupea longiceps	Indes anglaises.
	Poissons divers		Indo-Chine.
Huiles de foies.			
Gadidés	Morues	Gadus morrhua	Norvège, Écosse, Irlande, Grönland.
	—	Gadus virens	Terre-Neuve, Canada, États-Unis, Côte Est (Gloucester).
	—	Gadus aeglefinus	Côte Ouest (San Francisco).
	—	Gadus pollachius, etc.	Alaska.
Sélaciens		Squales et raies	Japon, États-Unis.
Huiles de lards.			
Mammifères.	Baleines. Baleinoptères (Rorquals)		Régions polaires arctiques et antarctiques.
	Physeter, etc.		Congo et Gabon. Afrique australe, Madagascar. Côte Est et Ouest de l'Amérique du Sud. Californie.
	Dauphins et marsouins		Mer noire (Trébizonde), États-Unis.
	Phoques et morses		Régions polaires arctiques et autarctiques. Mer baltique (Côte suédoise et finlandaise). Mer caspienne.
	Dugongs et lamantins		Australie, États-Unis.
Huiles de déchets.			
	Sardines		Espagne, Portugal, France, Japon.
	Saumons		Alaska et Côte Ouest du Canada.
	Thons, etc.		Tunisie, France, (Lorient).

ceux dont la chair et les divers organes sont riches en graisses. Tous ceux qui sont exploités pour la production d'huile appartiennent à la famille des clupéidés. L'extraction se fait d'une manière très simple : les poissons sont cuits à la vapeur et soumis ensuite à une forte pression. Il s'en écoule un mélange d'eau et d'huile que l'on sépare par décantation. Le résidu de pression, séché et pulvérisé, est vendu comme engrais azoté et phosphoré sous le nom de guano de poisson.

Les principales huiles de poissons que l'on trouve dans le commerce sont l'huile de hareng (Norvège), l'huile de menhaden (États-Unis), et l'huile de sardine (Japon).

La chair des poissons maigres ne contient que très peu d'huile; ces animaux accumulent leurs réserves graisseuses dans leur foie. Divers groupes de poissons fournissent des huiles de foies. Ce sont : les Gadidés qui appartiennent au groupe des Téléostéens ou poissons osseux, les sélachoïdés (squales) et les batoïdés (raies) qui appartiennent au groupe des sélaciens ou poissons cartilagineux.

L'extraction des huiles de foies s'est longtemps pratiquée par autolyse (putréfaction). Cette méthode fournit des huiles impures et malodorantes; elle est presque entièrement abandonnée aujourd'hui. La cuisson par vapeur fournit des produits de qualité bien supérieure; elle est opérée, soit par action directe de la vapeur (méthode du département norvégien du Finmark), soit par cuisson dans des chaudières à double enveloppe chauffées par vapeur (méthode des îles Lofoten).

L'huile de foie la plus connue est l'huile de foie de morue. On trouvera dans un autre recueil des renseignements plus complets sur la composition chimique et les usages de cet intéressant sous-produit de la pêche maritime. J'insisterai cependant sur un fait. Contrairement à une opinion très répandue, les gadidés ne sont pas, à vraiment parler, des poissons à huile. Chez une morue adulte, le foie ne pèse guère que la trentième partie du poids total de l'animal et fournit en moyenne 40 0/0 d'huile. L'importance commerciale de l'huile de foie de morue tient à ce que ces poissons se rencontrent par bancs immenses, pendant certaines périodes de l'année, près des côtes de certaines régions froides du globe. La population de ces pays ne peut guère se livrer aux travaux agricoles ; elle tire de la pêche la plus grande partie de ses ressources. La morue est exploitée pour sa chair, l'huile qu'on retire de son foie est un accessoire dont les usages médicinaux ont augmenté l'importance.

Les véritables poissons à huile sont les sélaciens et particulièrement les sélachoïdés. Le foie de ces animaux est extraordinairement développé, son poids peut atteindre 25 à 30 0/0 de celui de l'animal et l'on peut en extraire jusqu'à 75 0/0 d'huile. Certaines espèces portent au Japon le nom d' « Abura zamé », qui veut dire poisson à huile. Tsujimoto rapporte, d'autre part, que le foie d'un requin géant (*Cetorhinus maximus* Günner) capturé sur les côtes japonaises pesait plus d'une tonne.

Les squalidés ne vivent pas par bancs immenses comme les clupéidés ou les gadidés, mais ils sont abondamment répandus dans toutes les mers du globe. Les huiles de foie de requin font l'objet d'un commerce important, leur production pourrait être facilement développée si la demande venait à s'accroître. Nous avons vu dans la précédente conférence combien leur étude chimique avait amené d'intéressantes découvertes.

Les huiles de lards sont fournies par les mammifères marins. Ce sont des animaux à température constante, qui sont protégés contre la déperdition de calories qu'entraînerait leur séjour dans l'eau par une épaisee couche de tissu adipeux placée sous leur peau. C'est elle qui fait l'objet de la convoitise des hommes. Il a été fait une telle chasse à ces malheureux animaux que l'on peut prévoir pour un avenir relativement prochain l'époque où ils auront complètement disparu.

L'extraction des huiles de lard est si simple qu'on peut facilement l'imaginer, aussi n'insisterai-je point sur elle. Les principaux animaux qui fournissent actuellement des huiles de lard sont les baleinoptères (Rorquals) qui se rencontrent encore par groupes dans diverses mers du globe. Une erreur assez généralement répandue consiste à croire que les baleines ne vivent que dans les mers des régions polaires ; elles sont au contraire répandues un peu dans toutes les mers. Deux sociétés franco-norvégiennes se livrent à la chasse aux cétacés sur les côtes de l'Afrique équatoriale française et ont fait l'année dernière une campagne très fructueuse. Le cachalot (*Physeter macrocephalus*, Lacépède) ne se rencontre plus guère que dans les mers de la zone équatoriale. On sait qu'on retire de la tête de cet animal une huile fort intéressante qui laisse déposer par refroidissement une matière solide : le spermaceti, étudié par Chevreul. La partie liquide ou huile de cachalot est essentiellement constituée par du physétoléate d'oléyle (1). L'organe d'où l'on retire l'huile de

(1) Voir p. 485.

cachalot est constitué par une vaste cavité osseuse d'un développement considérable; les zoologistes l'appellent organe du blanc, nous savons très peu de chose sur son rôle physiologique. La quantité d'huile qu'on peut en retirer est considérable; on rapporte qu'un seul animal peut fournir 120 barils de 114 litres (soit 137 hectolitres).

Les huiles de déchets sont des sous-produits de l'industrie des conserves de poissons. On les retire des têtes et des viscères de sardines, de thon et de saumon. Ces déchets ne peuvent pas être traités par cuisson à l'eau ou à la vapeur, car il se forme des bouillies dont on ne peut à peu près rien tirer; il est préférable de les dessécher et de les épuiser par l'essence de pétrole dans des appareils spéciaux qui permettent de réduire au minimum les pertes de dissolvant.

Les usages des huiles d'animaux marins sont de deux sortes : les usages médicinaux et alimentaires et les usages industriels.

Les usages médicinaux de l'huile de foie de morue sont trop connus pour qu'il y ait lieu d'insister longuement à leur sujet. Une question qui a été beaucoup discutée et qui le sera sans doute longtemps encore est celle des principes actifs auxquels ce précieux médicament doit ses qualités thérapeutiques. Il a toujours existé une tendance marquée à faire abstraction de l'huile elle-même et à attribuer ses propriétés à des substances étrangères. Le développement de nos connaissances sur la nature chimique des acides gras des huiles d'animaux marins ne permet pas de maintenir une semblable manière de voir. Il est certain que l'huile de foie de morue est un aliment gras de premier ordre dont l'oxydation est facilitée par le fait qu'elle contient des glycérides d'acides gras polyéthyléniques fortement non saturés (acide thérapique d'Heyerdahl). Les qualités d'aliment respiratoire de l'huile de foie de morue peuvent expliquer son efficacité dans les maladies consomptives.

Que doit-on penser des impuretés que l'on rencontrait autrefois dans les huiles préparées par autolyse : composés organiques bromés et iodés, acides et pigments biliaires, bases organiques volatiles et fixes? Tous ces produits ont eu tour à tour leur période de grande vogue. Les huiles préparées par les méthodes modernes n'en contiennent plus ou presque plus et cependant leur activité thérapeutique reste sensiblement la même.

La grande question est actuellement celle de la vitamine A, ce mystérieux composé soluble dans les huiles, qui est dit-on indispensable à la croissance des jeunes animaux et au maintien de la

nutrition normale de l'adulte. L'huile de foie de morue en contient, paraît-il, beaucoup. Il serait puéril de nier l'exactitude des nombreuses et intéressantes expériences biologiques qui ont amené à admettre l'existence des vitamines; il est prudent cependant de ne pas oublier qu'elles ne sont encore que des produits hypothétiques créés par les biologistes pour servir de support aux propriétés remarquables de certains aliments, et c'est aller bien loin que de prétendre en opérer le dosage avant même de les connaître.

L'hydrogénation catalytique découverte par Sabatier et Senderens a pu être appliquée à la transformation des huiles animales marines en graisses solides ne possédant aucune odeur de poisson. L'application technique de ce procédé est due aux recherches de W. Normann (1) qui montra le premier qu'il n'est pas nécessaire de faire passer les composés organiques à l'état de vapeur pour les hydrogéner catalytiquement au contact du nickel réduit. Les huiles de baleine hydrogénées sont de beaucoup celles qui sont le plus utilisées dans l'alimentation; l'industrie de la margarine en consomme de grandes quantités.

L'hydrogénation a permis également aux industries de la savonnerie et de la stéarinerie de tirer parti des huiles d'animaux marins.

L'usage industriel le plus ancien et le plus important des huiles de poissons consiste en un procédé de tannage du cuir qui porte le nom de chamoisage. Les peaux imprégnées d'huile sont exposées à l'air. L'huile s'oxyde et les produits d'oxydation qui prennent naissance se combinent à la fibre dermique en la rendant imputrescible. Le tannage à l'huile fournit des cuirs à la fois souples et résistants; il est le procédé de tannage le plus anciennement connu, les peuplades primitives de l'Amérique du Nord en connaissaient l'usage et les Esquimaux n'en emploient point d'autre pour préparer les peaux qui leur servent à fabriquer leurs vêtements et leurs chaussures.

En exprimant le cuir chamoisé à la fin de sa préparation, on en retire une émulsion riche en huile et en produits d'oxydation de cette dernière. Ce produit porte le nom de moellon, il possède des propriétés émulsionnantes remarquables vis-à-vis des corps gras et sert à préparer des émulsions spéciales, dites dégras, dont on imprègne les cuirs tannés par le procédé au tan ou par le procédé au chrome. Ce traitement les rend plus souples; en outre, ils

(1) Brevet allemand, n° 141.029, Leprince et Siveke, à Herford (1902).

subissent au contact de l'air un chamoisage complémentaire. Comme ils augmentent de poids en fixant de l'oxygène, on dit qu'ils se nourrissent, d'où le nom de nourriture pour cuir donné au dégras.

Bien qu'elles possèdent le plus souvent un indice d'iode élevé, les huiles d'animaux marins n'ont pas donné jusqu'ici de bons résultats dans la fabrication des peintures. Elles ne sont pas des huiles siccatives. La raison de cette particularité est encore mal connue, mais elle doit certainement tenir à une différence de constitution entre les acides de la série clupanodonique et ceux des séries linoléique et linolénique. Pour arriver à élucider cette question il faudra entreprendre des recherches qui s'annoncent comme longues et difficiles ; ce sera cependant le moyen le plus sûr d'aborder le problème de l'application des huiles de poissons à l'industrie des peintures, car tous les tâtonnements empiriques n'ont donné jusqu'ici que de bien maigres résultats.

Il est une question, dont je dirai quelques mots avant de terminer ces conférences, c'est celle de l'origine des huiles d'animaux marins et d'une façon plus générale de toute la matière organique qui constitue la substance de l'immense faune marine.

L'existence du règne animal dépend étroitement de celle du règne végétal; ce dernier possède seul le pouvoir de photosynthèse qui lui permet de créer des composés organiques complexes à partir des combinaisons les plus simples du carbone de l'hydrogène et de l'azote en fixant sous forme d'énergie chimique l'énergie que les rayons solaires déversent sur notre globe.

C'est là une loi naturelle qui ne souffre pas d'exception; les animaux marins ne pourraient pas exister s'il n'y avait pas dans les océans des végétaux qui réalisent la synthèse des composés organiques nécessaires à leur nourriture. Ces végétaux ont de très petites dimensions, ce sont des algues appartenant principalement à deux grands groupes, celui des Péridiniens et celui des Diatomées. Elles sont le plus souvent unicellulaires, mais si leurs dimensions sont petites leur nombre est infini. Elles puisent dans l'eau de mer les composés qui leur servent à édifier leur substance. Elles se développent dans les eaux superficielles jusqu'à une profondeur de 100 mètres au moins et l'on a pu dire que sur toute l'immense étendue de sa surface et sur 100 mètres de fond la mer est une vaste prairie mouvante.

L'ensemble de ces végétaux est désigné sous le nom de phytoplancton; ils servent de nourriture à de petits animaux, mollusques et crustacés copépodes notamment, dont l'ensemble est

désigné sous le nom de zooplancton. Les poissons de petite taille se nourrissent de zooplancton, ils sont dévorés à leur tour par des animaux plus gros et plus forts qui servent eux-mêmes de pâture à d'autres, et ainsi de suite, car la loi de la force est la seule règle pour la multitude d'animaux qui peuple les océans. A première vue ils paraissent être tous carnivores, mais il n'y a là qu'une apparence, les carnivores ne peuvent exister qu'à la condition que des animaux herbivores fassent passer sous forme de matière animale vivante les substances organiques dont les végétaux réalisent la synthèse. Les végétaux et les herbivores sont représentés dans les mers par le plancton, et c'est de lui, en dernière analyse, que les huiles et les autres produits que nous fournissent les animaux marins tirent leur origine.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1922

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. BLAISE, MEUNIER, LANDRIEU,
DELÉPINE, *rapporteur*,
du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Notre budget vient de dépasser 250.000 francs, atteignant ainsi des valeurs qui eussent paru invraisemblables, il y a quelques années. Rien que sur l'an dernier, nous constatons une augmentation de 74.495 francs. Ces résultats sont incontestablement attribuables à notre ambition d'avoir un *Bulletin* qui ne le cède en rien aux publications étrangères du même ordre : comme nous sommes presque au but, il importe de voir comment nous y sommes arrivés et quelles conditions seront nécessaires pour nous y maintenir. Ce n'est qu'une question d'argent; hâtons-nous de dire que ce n'est pas la Société seule qui a pu fournir un tel effort financier; M. Blaise vous a déjà esquissé la situation en quittant la Présidence. Nous allons la présenter exactement d'après les comptes.

Il convient d'observer immédiatement que le surplus de nos dépenses comprend deux réserves importantes (34.000 francs) pour les Tables décennales. Cette restriction faite, l'amélioration de notre budget n'est pas niable ; si nous considérons les résultats bruts de nos bilans, nous trouvons qu'en 1920 nous avions un excédent de dépenses de 26.121 fr. 42; en 1921, de 3.708 fr. 90, tandis que cette année nous avons un excédent de recettes de 29 fr. 98.

Une telle balance n'a été possible que grâce aux libéralités exceptionnelles dont notre Société a été l'objet, car nous n'avons eu à bénéficier de recettes extraordinaires que dans une proportion infime.

Nous avons à noter, en effet, que la subvention du Gouvernement pour extraits supplémentaires a été doublée par suite de la récupération d'une annuité retardée (98.000 francs en 1921, contre 48.926 en 1920), que nous avons eu 15.000 francs de la Caisse des recherches scientifiques au lieu de 6.000, que nous avons reçu une subvention de 25.000 francs pour les Tables décennales de 1907-1916, et enfin, que le Ministère des affaires étrangères nous a octroyé 5.000 francs pour notre propagande. Cette dernière somme est destinée à compenser, en partie tout au moins, l'effort de la Société pour répandre son *Bulletin* dans quelques pays alliés à change très déprécié; en nous aidant, le Ministère des Affaires étrangères doit être certain qu'il fait un placement de premier ordre pour l'expansion de la science française.

Au total, les diverses subventions ci-dessus énumérées atteignent 143.000 francs. Cette somme considérable est pourtant nécessaire; nous allons en indiquer l'emploi.

Notre compte de dépense du *Bulletin* s'est enflé dans une proportion énorme : l'an dernier, il était de 143.325 fr. 59; cette année, il atteint 201.256 francs. Bien entendu, il n'y a pas à imputer entièrement cette somme aux dépenses de documentation, mais celle-ci en absorbe plus des quatre cinquièmes. Effectivement, c'est pour la documentation qu'on paie les collaborateurs, qu'on s'abonne aux journaux, qu'on fait des tables copieuses; c'est elle qui grossit nos fascicules et absorbe le plus clair des frais d'impression, de papier, d'expédition par la poste, etc. Une discrimination des dépenses qui incombent à la documentation et qu'on peut d'ailleurs lire en partie dans nos comptes, porte leur total à environ 165.000 francs. Autrement dit, nous avons eu besoin de l'argent qui nous a été alloué ; ce n'est pas ici le lieu de faire ressortir qu'il a été justement et dignement employé.

Une parenthèse est nécessaire, relativement aux Tables décennales. Nos sociétaires et abonnés ont reçu des invitations à souscrire aux Tables de 1907-1916 ; nous réitérons ici cette sollicitation en faisant observer que le prix de 100 francs est infime ; la confection et l'impression de ces tables sont estimées à 90.000 francs. Nous possédons à l'heure actuelle pour leur édition, à titre de réserve, 20 obligations P. L. M. (6.000 francs environ), 15.761 fr. 50 en espèces, plus 25.000 francs obtenus cette année par l'inter-

médiaire de la Confédération des Sociétés scientifiques, au total 46.761 fr. 50. Il nous faudrait 4 à 500 souscripteurs pour atteindre 90.000 francs; nous ne les avons pas encore. Il nous est bien promis une nouvelle aide pour ces Tables; mais il serait évidemment plus simple de nous aider nous-mêmes, en souscrivant; d'ailleurs, si l'aide promise devient une réalité, l'excédent de nos ressources servira pour les nouvelles Tables de 1917-1926 auxquelles il est prudent de songer dès maintenant. Pour ces futures Tables, il n'avait encore été prévu jusqu'à fin décembre 1921 que 2.400 francs, somme ridiculement faible. Nous basant sur une dépense probable de 90.000 francs encore, nous n'avons pas hésité à y consacrer cette année une somme de 9.000 francs qui a absorbé nos excédents de recettes; il faut espérer qu'il pourra en être de même jusqu'en 1926.

Telles sont les principales singularités du budget que nous avons voulu présenter tout d'abord, nous écartant quelque peu en cela de l'exposé coutumier auquel nous arrivons maintenant.

Recettes. — En voici les diverses composantes : 1° Droits d'entrée et cotisations : 47.370 francs en 1922, contre 44.960 en 1921, soit une augmentation de 2.410. Le chiffre de nos membres s'est accru dans une proportion supérieure, certes, aux recettes qu'ils fournissent; cela tient à ce que si notre propagande dans les pays alliés (Tchéco-Slovaquie, Pologne, Roumanie, etc.) a le plus grand succès, notre caisse n'en profite guère; nous nous en félicitons quand même, puisque le Ministère des Affaires étrangères a bien voulu combler une partie du déficit subi de ce chef par notre Société;

2° Compte du *Bulletin* : 37.348 fr. 20 au lieu de 33.912 fr. 50, soit 3.935 fr. 70 de plus. Les abonnements et ventes au numéro se maintiennent, mais la moitié de notre plus-value provient des annonces; les abonnements n'ont progressé que de 1.727 francs sur 1921. Le côté annonce pourrait vraisemblablement être développé;

3° Intérêts et revenus disponibles : 20.815 fr. 38, en hausse insignifiante de 447 fr. 50 sur l'année dernière, due surtout aux placements de nos disponibilités en Bons de la Défense nationale;

4° Subventions du Gouvernement et de la Caisse des Recherches scientifiques : 143.000 francs, dont on a vu plus haut l'origine et les destinations spéciales. Il convient de rappeler que la somme de 98.000 francs n'est pas assurée pour 1923; c'est pourquoi nous

n'avons fait figurer que 49.000 francs dans le budget prévisionnel pour 1923;

5° Revenus des dons et legs à affectation spéciale : 7.859 francs, comme l'an dernier ;

6° Recettes extraordinaires. Il y a eu juste 4.800 francs de rachats de cotisations et 340 francs de bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages. Ce petit chapitre nous a rapporté 16.836 fr. 06 de moins qu'en 1921, ce qui justifie la méfiance que nous exprimions l'an dernier, sur le renouvellement de ces avantages imprévus, mais inconstants.

Dépenses. — Elles ont progressé à pas de géant.

Nous avons cependant conservé encore l'ancien tarif de nos dépenses administratives et les chiffres répètent, en 1922, presque terme pour terme, ceux de 1921. On verra que nous prévoyons une légitime augmentation pour 1923.

Le compte *Bulletin* a passé de 143.325 fr. 79 en 1921 à 201.256 francs en 1922, soit une augmentation de 57.930 fr. 21. Cette différence est incontestablement due à l'impression de nos nombreuses conférences et à l'effort de documentation impressionnant que dirige si heureusement M. Marquis. Il n'y a pas à s'en désoler, puisque cet effort a été compris en haut lieu et si justement apprécié que notre budget se boucle par un équilibre enviable. Il y aurait même eu un excédent appréciable, si nous n'avions pas disposé en faveur des Tables décennales 1917-1926, d'une annuité plus raisonnable que les précédentes, soit 9.000 fr.

Réserves. — Notre compte de réserve laisse un disponible de 95.214 fr. 52. Mais, dès maintenant, il conviendra de placer en valeurs de portefeuille :

a) 22.000 francs de rachats de cotisations;

b) 8.946 francs du legs Ancel;

c) 2.925 francs de la fondation Ch. Friedel, représentant les dixièmes successifs qui doivent s'ajouter au capital de cette fondation;

Soit un total de 33.871 francs, que l'on pourra prélever sur les disponibilités.

Dans ce qui reste, il y a 2.250 francs pour les prix et 36.700 fr. immobilisés pour les Tables.

Les arrérages de la fondation Ch. Friedel qui n'ont pu être distribués pourraient évidemment servir à couvrir les 16.266 fr. 51 prélevés en 1920 et 1921, le surplus, soit 6.912 francs, étant encore suffisant pour un secours éventuel, conforme aux volontés du généreux testateur.

Ce ne sera d'ailleurs qu'un jeu d'écriture que d'effectuer cette transformation, le jour où elle sera jugée nécessaire.

Budget prévisionnel. — Nous croyons utile de commenter, si peu que ce soit, le projet de Budget de 1923.

Les recettes y figurent pour 173.000 francs contre 156.000, en 1921; l'augmentation provient surtout de ce que nous comptons recevoir encore 15.000 francs de la Caisse des Recherches scientifiques (au lieu de 6.000) et 5.000 francs du Ministère des Affaires étrangères. Les autres prévisions sont basées sur les chiffres de 1922.

Compte tenu des augmentations prévues, surtout pour le personnel (et qu'il faudra bien un jour prochain étendre à l'installation matérielle de nos bureaux), pour les abonnements aux journaux, pour la reliure, les dépenses de rédaction et d'administration s'élèvent à 40.986 fr. 65, laissant un disponible de 132.000 francs pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables. Comme l'an dernier, il nous faut donc des secours sérieux, pour que vive et prospère notre *Bulletin*.

Portefeuille. — Il n'a subi aucun changement.

Nous vous proposons de ratifier les comptes ci-joints et vous prions de ne pas ménager à notre trésorier vos remerciements les plus chaleureux pour son dévouement à la Société chimique.

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1922

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations de 1922 et droits d'entrée....	43 370 »	47 370 »
Rentes sur l'État et intérêts des obligations.	10 489 50	
Rentes belges (Donation E. Solvay).....	8 434 26	
Arrérages legs Adrian	2 000 »	
Arrérages fondation Ch. Friedel.....	5 853 »	
Intérêts sur bons de la Défense nationale.	1 562 15	
Intérêts sur compte-courant.....	329 47	28 668 38
Recettes diverses		172 35
Compte du *Bulletin* :		
Annonces.....	3 030 »	
Abonnements	28 127 »	
Ventes d'années et nos divers.....	6 691 20	
Subvention pour extraits supplémentaires	98 000 »	
Subvention pour table décennale 1907-1916.....	25 000 »	
Subvention Caisses des Recherches scientifiques.....	15 000 »	
Subvention Ministère affaires étrangères	5 000 »	180 848 20

Recettes extraordinaires.

Rachats des cotisations de MM. Backer, Baekeland, Baudoin, Comar, Machebeuf, Schlœsing	4 800 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	340 75	5 140 75
Total des recettes.....		262 199 68

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	1 500	»		
Appointements de l'Agent	3 000	»		
— du Bibliothécaire	1 000	»		
Loyer	2 102	»		
Service de la salle	361	»		
Contributions et assurances	309	55		
Conférences	500	»		
Banquet	292	50		
Gratifications diverses	640	»		
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	1 655	15		
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc	731	95		
Cotisation Fédération nationale de chimie	300	»		
Remboursement des jetons de présence	360	»		
Droits de garde des titres	379	50		
Frais divers	259	»		
Reliure	453	35	fr.	c.
			13 844	»
Réserve pour prix Leblanc	250	»		
— Schützenberger	166	70		
— Adrian	2 000	»		
— Fondation Friedel à distribuer	5 268	»		
à remployer	585	»		
— provenant du rachat des cotisations	4 800	»		
			13 069	70
			26 913	70
A reporter			26 913	07

			fr.	c.
Report.....			26 913	70
Compte du *Bulletin* :				
Impression du *Bulletin*, factures Dupont.		120 142	85	
(Dont 56 356 fr. 95 pour documentation et 14 865 fr. 65 pour table annuelle.)				
Factures papeteries de Clairefontaine..		22 798	50	
(Dont 16 732 fr. 05 pour extraits et table annuelle.)				
Frais d'expédition des Bulletins et extraits :				
Factures Dupont.....	7 296	66		
— Masson.....	4 393	34		
		11 690	»	
Abonnements aux journaux		4 317	25	
Honoraires des rédacteurs :				
Rédacteur en chef.....	7 000	»		
Bulletin.....	27 515	40		
Tables.....	7 792	»		
		42 307	40	
Réserve pour tables décennales 1907-1016.		25.000	»	
Annuités — — 1917-1926.		9.000	»	
			235 256	»
			262 169	70
Excédent de recettes.....			29	98
			262 199	68

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1921.	1922.	DISTRIBUÉ EN 1922.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1922.
Pour Tables décennales.				
20 obligations Chemins de fer P. L. M. (Non comprises dans le portefeuille.)				
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Solde en espèces.....	15 761 50	»	»	15 761 50
Pour prix Schützenberger.	833 30	166 70	500 »	500 »
— Nicolas Leblanc.	500 »	250 »	500 »	250 »
— Adrian.....	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Pour fondation Friedel :				
à distribuer.....	17 900 55	5 268 »	»	23 168 55
à remployer.....	2 340 »	585 »	»	2 925 »
Provenant du legs Ancel ..	8 946 »	»	»	8 946 »
Annuités pour Tables décennales.....	2 400 »	9 000 »	»	11 400 »
Rachat des cotisations.....	17 200 »	4 800 »	»	22 000 »
Réserve pour Tables décennales 1907-1916.....	»	»	»	25 000 »
	67 381 35	22 069 70	3 000 »	111 451 05
Prélevé sur les Réserves ci-dessus :				
En 1920... 12 557 91				
En 1921... 3 708 70	16 266 51	»	»	16 266 51
	51 114 84	»	»	95 184 54
Excédent de recettes en 1922.....	»	»	»	29 98
Montant des Réserves au 31 décembre 1922....				95 214 52

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1923

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	46 000	»
Rentes sur l'État et intérêts sur obligations	20 200	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 800	»
Abonnements Masson	27 000	»
Annonces	3 000	»
Subvention pour extraits supplémentaires	49 000	»
— de la Caisse des Recherches scientifiques	15 000	»
— du Ministère des Affaires étrangères	5 000	»
Total des recettes	173 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	1 500	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
— de l'Agent	4 000	»
— du Bibliothécaire	1 000	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	600	»
Conférences	1 500	»
Gratifications diverses	520	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc.	17 00	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	2 500	»
Abonnements aux journaux	5 000	»
Droits de garde	360	»
Remboursement des jetons de présence	600	»
Reliure	600	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	300	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 220	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	580	»
Total des dépenses	40 986	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	132 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1923

Présidence de M. DESGREZ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Maurice BOURGUEL, préparateur à l'École normale supérieure.

M. Claude MICHEL, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences physiques, 5, square du Croisic, Paris.

M. Jacques ERRERA, Dr ès sciences, 5, avenue Victor-Emmanuel-III, Paris.

M. Henri LANDRIN, ingénieur-chimiste, 76, rue d'Amsterdam, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. CHOPIN, ingénieur-chimiste, 61 A, boulevard des Dames, à Marseille.

M. A. BERLANDE, chef des travaux de chimie générale à la Faculté des Sciences d'Alger, El-Biar-Alger.

M. G. CHAPAS, licencié ès sciences mathématiques et physiques, chargé de cours à la Faculté catholique des Sciences, 25, rue du Plat, à Dijon.

M. Albert HOUSSIAU, pharmacien-chimiste, chef du service chimique à la distillerie de Ruysbrœck.

M. VILLE DU BOIS, directeur de la Société anonyme « Distillerie de Ruysbrœck, 110, avenue de Longchamps, à Bruxelles.

M. DONY-HÉNAULT, professeur à l'Université de Bruxelles, 29, boulevard Charlemagne.

Sont proposés pour être membres non résidants :

Mlle Suzanne CORRIERAS, Faculté des Sciences de Marseille, présentée par MM. RIVALS et BERG.

M. Georges DUCLOS, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. P. SABATIER et A. DUFFOUR.

M. Maurice PADOVA, professeur à l'Institut de chimie générale de l'Université de Parme (Italie), présenté par MM. E. MAMELI et E. FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Sur les atomes et l'affinité chimique, de Marc Chauvierre.

Un pli cacheté (n° 339) a été déposé par M. TANRET à la date du 19 mars 1923.

Un pli cacheté (n° 340) a été déposé par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU à la date du 23 mars 1923.

Un pli cacheté (n° 341) a été déposé par M. TIFFENEAU à la date du 23 mars 1923.

Un pli cacheté (n° 342) a été déposé par M. A. BROCHET à la date du 20 mars 1923.

Appareil d'enregistrement optique des variations de masse.

M. CATHALA présente une balance à enregistrement optique basée sur les propriétés piézoélectriques du quartz. Le dispositif est formé de l'association d'un quartz piézoélectrique et d'un électromètre.

On sait qu'une lame de quartz, convenablement taillée, soumise à un effort de traction, se polarise sur ses deux faces et les quantités d'électricité, égales et opposées qui apparaissent, sont rigoureusement proportionnelles à l'effort exercé. Cette quantité d'électricité peut être mesurée avec un électromètre, et le déplacement de l'aiguille de celui-ci suit fidèlement les variations du poids que supporte le quartz. Le spot lumineux se prête à toutes les méthodes habituelles d'enregistrement optique (en fonction du temps, de la température, etc.).

Avec une lame de quartz de dimensions courante, on peut obtenir directement pour 1 gr. une déviation de 1 cm. sur échelle placée à 1 m. A l'aide d'un dispositif amplificateur à levier, on peut obtenir 20 cm. par gramme.

Les avantages de ce montage sont sa robustesse, sa fidélité, son indépendance de la charge totale supportée par le quartz: celle-ci peut atteindre plusieurs kilogrammes.

Sur quelques transpositions moléculaires.

Mme RAMART rappelle que lorsqu'elle a fait agir un mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique sur le pseudobutyldiphénylcarbinol, elle a obtenu la réaction :

$$(I)\quad (C^6H^5)^2C(OH)-C\equiv(CH^3)^3 \rightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\!\!>C-C(Cl)=(CH^3)^2 + \text{Carbure } C^{17}H^{18}$$

Le chlorure ne peut résulter que de la fixation de HCl sur un carbure préalablement formé, si l'on écarte l'hypothèse d'un chassé-croisé entre l'oxhydrile et un CH^3. La question se posait de savoir si le carbure $C^{17}H^{18}$ est le composé intermédiaire entre le carbinol et le chlorure, ou bien s'il dérive du chlorure par perte de HCl au dépend de ce dernier. Dans le premier cas on ne peut concevoir que la structure triméthylénique. Dans le 2e cas, on peut concevoir, soit cette même structure triméthylénique, soit celle d'un composé pseudoallylique.

Les carbures dérivés des composés suivants ont été préparés en vue d'identifier le carbure $C^{17}H^{18}$:

$$(C^6H^5)^2=C(OH)-C\equiv(CH^3)^3\ ,\qquad (C^6H^5)^2C(Cl)-C\equiv CH^3)^3\ ,$$

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\!\!>C(OH)-C=(CH^3)^2\ ,\qquad \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\!\!>C(Cl)-C=(CH^3)^2$$

Les carbinols ont été déshydratés par la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires. Les chlorures ont été traités par de la pyridine à 120° en tubes scellés. Les propriétés physiques et chimiques de chacun de ces carbures se sont montrées identiques à celles du carbure $C^{17}H^{18}$. En particulier, traités par HCl ils donnent tous le composé $(C^6H^5)^2=C(CH^3)-C(CH^3)^2$ (CH³ / Cl) fondant à 110°.

L'ensemble de ces faits permet de concevoir pour la réaction (I) le mécanisme suivant :

$$(C^6H^5)^2=C(OH)-C-(CH^3)^3 \rightarrow (C^6H^5)^2C-C-(CH^3)^2 + HCl \quad (CH^2)$$

$$\rightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\!\!>C-C(Cl)-(CH^3)^2$$

et de considérer que le carbure $C^{17}H^{18}$ est le composé intermédiaire triméthylénique ; la déshydratation précédant la fixation de HCl.

Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques de l'iode et de ses composés. Cas de l'acroléine.

Comme conséquence de la théorie qu'ils ont donnée du mécanisme de l'action antioxygène, MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse ont supposé que l'élément d'iode devait conférer aux molécules dont il fait partie, des propriétés catalytiques vis-à-vis du phénomène de l'autoxydation.

L'expérience a confirmé cette hypothèse, et a révélé la propriété antioxygène dans une série entièrement nouvelle de substances : les composés iodés.

Les auteurs donnent les résultats obtenus vis-à-vis de l'acroléine dont ils ont fait une étude approfondie :

L'ion « iode » est un antioxygène remarquable tout à fait comparable aux phénols les plus actifs, l'hydroquinone par exemple. De plus, conformément à la théorie, l'ion « brome » est beaucoup moins actif et l'ion « chlore » est sensiblement inerte.

La partie positive de la molécule a une influence parfois considérable sur les effets observés, c'est ainsi que dans le cas des chlorures et des bromures, on remarque parfois, comme on devait le prévoir *a priori*, que l'ion positif, en raison de son oxydabilité, manifeste les propriétés catalytiques qui manquent à l'ion négatif. Parfois aussi, dans le cas des iodures, il y a soit exaltation mutuelle de l'activité des deux tronçons de la molécule, soit au contraire antagonisme et c'est l'action la plus énergique qui l'emporte. Très significatif à cet égard est le cas du nickel dont le chlorure est catalyseur positif (action de l'ion « Ni », inertie de l'ion « Cl ») tandis que l'iodure est catalyseur négatif (action prépondérante de l'ion « I » qui l'emporte sur celle de l'ion « Ni »).

Dans le cas où les deux tronçons de la molécule « s'accordent » entre eux, on observe des activités considérables : c'est ainsi que l'iodhydrate de méthylamine manifeste encore une action antioxygène nette, quoique faible, à la dose de 1/1.000.000.

Les observations ont été faites avec la même technique que dans le cas des phénols, et elles ont porté sur 36 iodures ou iodhydrates (HgI, HgI^2 et AgI, sans doute trop peu solubles, sont inertes).

Tout comme les phénols, les iodures, en même temps qu'ils

empêchent l'acroléine de s'oxyder, l'empêchent aussi de se transformer en disacryle.

Une particularité très intéressante de l'action des iodures est L'INVERSION DE LA CATALYSE; dans un grand nombre de cas, on a constaté que l'action antioxygène *cesse brusquement*, après des temps variables avec l'activité du catalyseur et sa concentration. L'oxydation se produit alors, non d'une manière ralentie, mais au contraire avec une accélération plus ou moins appréciable : le *catalyseur, primitivement négatif, est devenu brusquement catalyseur positif*. L'intensité de la catalyse positive est d'ailleurs considérablement plus faible que celle de la catalyse négative, tout au moins dans le cas de l'acroléine, le seul envisagé ici. Par analogie avec ce qui se passe aux grandes dilutions du catalyseur, on doit supposer que la catalyse négative n'est que temporaire même pour les grandes concentrations : il devrait suffire de prolonger assez les observations.

L'action de l'ion « iode » sur l'autoxydation de l'acroléine est donc caractérisée par la succession de deux phases : 1° Action antioxygène extrêmement intense; 2° Action accélératrice qui apparaît brusquement et qui est toujours beaucoup moins intense que la première.

Dans les molécules organiques l'iode paraît agir d'une manière semblable, mais ici la première phase est particulièrement éphémère et n'a pas été observée dans tous les cas (une vingtaine de corps étudiés). On observe aussi, comme dans les iodures, des actions antagonistes exercées par le reste de la molécule.

Enfin l'iode libre manifeste les mêmes propriétés que ses composés : antioxygène au début, il ne tarde pas à devenir accélérateur.

Tous les faits énumérés : catalyse négative, catalyse positive, inversion de la catalyse, sont prévus par la théorie. Il y a cependant quelque chose d'inattendu : c'est cette succession régulière des deux catalyses. Pour l'interpréter, les auteurs supposent que le catalyseur subit une transformation progressive qui se manifeste par l'apparition d'une coloration jaune-rouge, au sein de la liqueur. Cette coloration disparaît toujours avant que commence la deuxième phase, la phase d'oxydation. Des expériences sont en cours pour rechercher la nature de cette transformation du catalyseur.

L'iode joue un rôle certainement très important chez les êtres vivants, tout particulièrement chez ceux qui vivent dans la mer. Les auteurs suggèrent que ce rôle pourrait être celui d'un agent

régulateur des phénomènes d'oxydation : de faibles quantités d'énergie suffiraient pour faire passer l'iode de l'état de catalyseur négatif à celui de catalyseur positif ou inversement, suivant les besoins de l'organisme.

Il est très frappant, dans cet ordre d'idées, de remarquer que les animaux supérieurs, bien que vivant dans un milieu très pauvre en iode, concentrent cet élément dans un organe auquel on attribue précisément un rôle régulateur sur les oxydations : la glande thyroïde. Les auteurs désirent expérimenter sur la thyroxine de Kendall avant de faire état de leurs expériences sur la glande thyroïde elle-même.

En résumé 1° l'iode apparaît comme un catalyseur très important dans le phénomène de l'autoxydation ; 2° la théorie qui a permis, sans transition, de prévoir une propriété commune chez des corps aussi dissemblables que l'hydroquinone et l'iodure de potassium, affirme ainsi sa valeur et la confiance que l'on peut avoir en elle.

SÉANCE DU VENDREDI 13 AVRIL 1924.

Présidence de M. A. VALEUR, *vice-président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1922 et le budget prévisionnel de 1923 sont approuvés à l'unanimité.

Sont nommés à l'unanimité membres d'honneur de la Société chimique de France :

M. V. GRIGNARD, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Bruxelles (Belgique).

M. E. BILMANN, professeur à l'Université de Copenhague (Danemark).

M. W. D. BANCROFT, professeur à l'Université d'Ithaca (U. S. A.).

M. Th. W. RICHARDS, professeur à l'Université d'Harvard (U. S. A.).

M. H. E. ARMSTRONG, professeur émérite au Collège impérial de Science et de Technologie (Grande-Bretagne).

Sir W. A. TILDEN, membre de la Royal Society de Londres (Grande-Bretagne).

M. R. NASINI, professeur à l'Université de Pise (Italie).

M. SAKURAÏ, professeur émérite à l'Université impériale de Tokio (Japon).

M. E. BŒDTRER, professeur à la Faculté des Sciences de Christiania (Norvège).

M. A. F. HOLLEMAN, professeur à l'Université d'Amsterdam (Pays-Bas).

M. L. MARCHLEWSKI, professeur à l'Université de Cracovie (Pologne).

M. BRAUNER, professeur à l'Université de Prague (Tchéco-Slovaquie).

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

Mlle Suzanne CORRIERAS, Faculté des Sciences de Marseille.

M. Georges DUCLOS, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

M. Maurice PADOVA, professeur à l'Institut de chimie générale de l'Université de Parme (Italie).

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. José J. CERDEIRAS ALONSO, professeur à l'Institut de chimie industrielle de Montevideo.

M. Manuel Gimenez GARCIA, docteur en pharmacie, à Cazorla (Jaen) (Espagne),

présentés par MM. J. PUYAL et E. FOURNEAU.

M. P. THOMAS, professeur à l'Institut de chimie biologique de Cluj (Roumanie), présenté par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU;

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 343, à la date du 25 mars 1923, par MM. COURTOT et THIRIET.

N° 344, à la date du 25 mars 1923, par MM. DUFRAISSE et Henri MOUREU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris, t. 3 : *Boissons et dérivés immédiats*, publiées sous la direction de A. Kling (Dunod, éditeur).

Contribution à l'étude de la répartition du fer dans les plantes, de L. et D. Leroux.

L'atmolyse et ses applications, de L. Martin.

L'ammoniaque synthétique devant le Parlement, de P. Dubois.

Revista de la Facultad de Ciencias Quimicas, t. 1.

M. le Président informe la Société de l'élection de notre collègue M. G. Bertrand, à l'Académie des Sciences.

Il annonce la nomination au grade de chevalier de la Légion d'honneur au titre militaire de nos collègues MM. Dufraisse et Lepape.

Il exprime à nos collègues les félicitations de la Société.

M. A. Haller, en annonçant la mort de M. Joseph Gillet, s'est exprimé en ces termes :

La place éminente et grandement justifiée que M. Joseph Gillet, chef de la maison Gillet et fils, de Lyon, occupait dans l'industrie chimique, dans celle de la teinture sur soie et de l'impression des tissus, la part aussi intelligente qu'active qu'il prenait à tout ce qui pouvait contribuer au développement de la science et à sa répercussion sur l'industrie, sa générosité clairvoyante et inépuisable pour toutes les œuvres scientifiques et charitables, nous font un devoir de rendre un hommage ému à la mémoire du grand industriel et du grand homme de bien qui vient de disparaître si subitement. Malgré le labeur écrasant que lui imposaient, pendant la guerre, l'organisation et le fonctionnement des fabrications variées entreprises dans ses usines pour la défense nationale, M. Joseph Gillet, désireux de favoriser les études chimiques dans la cité Lyonnaise et la région, a pris l'initiative de la création de la « Fondation scientifique du Sud-Est », à laquelle il a royalement participé, fondation dont les heureux effets se font déjà sentir à la Faculté des Sciences de Lyon.

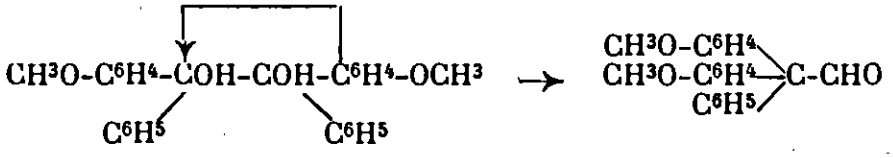
Bienfaiteur de longue date de la Société chimique de France et, plus récemment, de la Société de chimie industrielle, M. Joseph Gillet est un bel exemple de ce qu'une noble intelligence et un cœur chaud peuvent faire pour le rayonnement de leur pays.

Nous adressons à ses enfants et à toute sa famille l'expression de nos plus sympathiques condoléances.

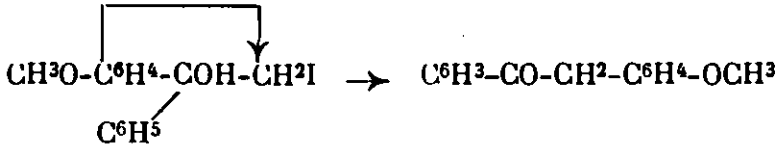
Capacité affinitaire et aptitudes migratrices des radicaux aromatiques. — I. Phényle et anisyle.

MM. Tiffeneau et Orékhoff ont étudié comparativement les radicaux phényle et anisyle au point de vue de leurs aptitudes migratrices et de leur capacité affinitaire.

Aptitudes migratrices. — Les aptitudes migratrices de l'anisyle l'emportent nettement sur celles du phényle aussi bien en série pinacolique :



qu'en série semipinacolique :

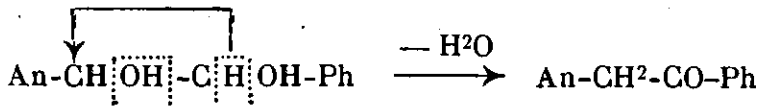


En série hydrobenzoïnique, notamment avec le phénylanisylglycol symétrique An.CHOH.CHOH.Ph, une telle comparaison n'est plus possible, car la migration de l'un des radicaux dépend, non pas de ses aptitudes migratrices propres, mais de la stabilité de l'oxhydryle voisin. Néanmoins l'étude de l'hydranisoïne qui se transforme en dianisylacétaldéhyde montre que dans cette série l'anisyle émigre au moins aussi facilement que le phényle.

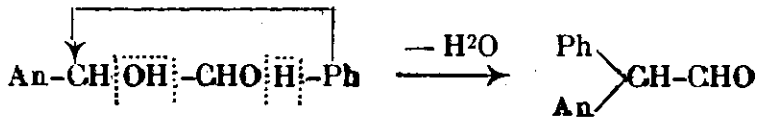
Capacité affinitaire. — Dans le phénylanisylglycol symétrique c'est l'oxhydryle voisin de l'anisyle qui est le moins stable; en effet, ce glycol se transforme par chauffage avec l'acide sulfurique dilué d'une part en phénylanisylacétaldéhyde qui peut résulter de l'élimination de l'un ou de l'autre oxhydryle, d'autre part en phénylparaméthoxybenzylcétone qui ne peut provenir que de l'élimination de l'oxhydryle voisin de l'anisyle; cet oxhydryle étant moins stable, il s'ensuit que la capacité affinitaire de l'anisyle est supérieure à celle du phényle.

Ces deux réactions nous montrent en outre que l'hydrogène éliminé avec l'oxhydryle peut provenir soit du carbone voisin

(déshydratation vinylique), soit de l'oxhydryle voisin (déshydratation pinacolique) :

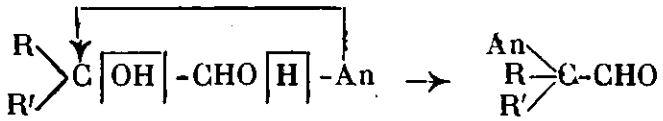


Déshydratation vinylique (sans transposition).

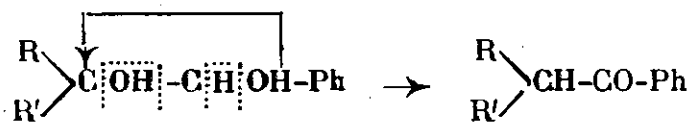


Déshydratation pinacolique (transposition hydrobenzoïnique).

Cette particularité n'est pas fortuite; on retrouve dans des glycols voisins de pareilles variations dans la stabilité des hydrogènes de la fonction alcool secondaire. Ainsi tous les glycols de formule générale $\frac{R}{R'}$>COH.CHOH.An, dans lesquels RR' égalent soit Ph Ph soit An An, soit encore Ph An ou même An H, se transforment dans leur déshydratation par les acides dilués en acétaldéhydes trisubstitués :



Par contre les glycols de même structure (avec les mêmes radicaux RR') mais dans lesquels on a remplacé An par Ph se transforment en cétones sans transposition :



On peut conclure de ces faits que la répartition des affinités est modifiée suivant qu'on a introduit un radical phényle ou anisyle. En présence de l'anisyle, dont la capacité affinitaire est plus grande, c'est l'hydrogène de l'oxhydryle qui est le moins stable; en présence d'un phényle dont la capacité est plus faible c'est, au contraire, l'hydrogène fixé au carbone qui est le moins stable.

Sur le rôle physiologique de l'iode dans les plantes marines.

M. Freundler rappelle, à propos de la récente communication de MM. Moureu et Dufraisse (séance du 23 mars 1923), une observa-

tion qu'il a publiée il y a une année (Mémoires de l'Office des Pêches, n° 13. *Recherches sur les variations de l'iode chez les principales laminaires de la côte bretonne*, en collaboration avec Mlles Ménager et Laurent); cette observation est relative à l'iode et à l'acide iodique et semble mettre en évidence un cas d'oxydation catalytique réversible analogue à ceux étudiés par MM. Moureu et Dufraisse.

On sait que l'iode, soumis à l'action de l'eau oxygénée à froid, se transforme en acide iodique. Or, l'acide iodique et les iodates se décomposent, progressivement mais totalement, avec mise en liberté d'iode, lorsqu'on chauffe leurs solutions aqueuses, même très diluées, vers 80° en présence d'acide acétique. Il ne s'agit pas ici d'une réduction banale de l'acide iodique, puisque la réaction ne se produit pas sous l'influence de l'acide acétique ou même de l'acide formique en présence d'eau oxygénée. Le système $I + H^2O^2$ se comporte donc comme le système $A[O^2] + B$ de MM. Moureu et Dutraisse.

D'autre part, l'analogie fonctionnelle des iodures et des polyphénols signalée par ces savants, pourrait trouver une confirmation intéressante dans l'étude biologique des algues marines. Certaines de ces dernières, notamment les *Fucus serratus* et les jeunes *L. Saccharina* renferment dans leurs tissus un composé qui a éveillé l'intérêt de nombreux biologistes et cytologistes. Ce composé, appelé *fucosane*, est un glucoside phénolique; il est caractérisé entre autres par une oxydabilité très grande qui se traduit par un brunissement intense occasionné par l'oxygène de l'air et sous l'influence certaine d'oxydases; cette coloration peut d'ailleurs être reproduite par les réactifs histologiques tels que le bichromate de potasse. En fait, le fucosane fonctionne, à certaines époques du moins, comme un transporteur d'oxygène. Or, les auteurs ont remarqué qu'il abonde chez les algues qui sont constamment ou momentanément pauvres en composés iodés stables, et qu'il fait défaut lorsque ceux-ci existent en quantités notables dans les dernières. Il est donc permis de déduire de là une analogie fonctionnelle, et d'admettre avec MM. Moureu et Dufraisse que les combinaisons iodées jouent un rôle physiologique important dans les phénomènes vitaux d'oxydation.

Il y a toutefois lieu de remarquer que le rôle de l'iode n'est pas limité à ces phénomènes. Les recherches systématiques des auteurs ont montré en effet que, chez certaines Laminaires, les *L. Cloustoni* notamment, les composés iodés présentent les caractères typiques des substances de réserve : transport des organes de

réserve (stipes) vers les tissus jeunes et consommation simultanée à l'époque qui précède immédiatement la poussée végétative annuelle. Des observations en cours, il résulte en outre qu'une forme plus mobile de combinaison iodée, prend une part plus directe encore à la construction des nouveaux tissus.

D'autre part, il ne faut pas oublier que l'iode, aussi bien dans la mer (A. Gautier) que dans les algues, n'est pas ionisé dans le sens habituel du mot, mais qu'il s'y trouve surtout, sinon exclusivement, à l'état de combinaison organique, colloïdale et planktonique; il n'est donc pas surprenant que, sous cette forme, sa fonction physiologique soit très différente de celle des iodures dissociés électrolytiquement.

Ces recherches qui font l'objet d'un mémoire détaillé, actuellement à l'impression, sont rendues très délicates par les deux faits suivants :

En premier lieu, les algues renferment des diastases très actives qui entrent en jeu dès que, par suite d'une dessication incomplète par exemple, des phénomènes d'autolyse ou de plasmolyse se manifestent; il en résulte que les études ne pourront être achevées que sur des algues sinon vivantes, du moins très fraîches, c'est-à-dire sur place.

En second lieu, l'iode est un élément Protée, qui semble apparaître et disparaître dans certaines conditions, sans que les auteurs aient pu jusqu'ici constater ni apport extérieur ni élimination sous une forme dosable analytiquement.

Il n'en est pas moins certain que l'iode joue un rôle extrêmement important dans la vie des êtres marins, et surtout chez ceux dont l'habitat est doué d'un potentiel thermique moindre, c'est-à-dire chez les animaux et les végétaux des eaux froides d'origine polaire.

Sous ce rapport, les observations de MM. Moureu et Dufraisse fournissent des arguments très intéressants en faveur des conceptions qui viennent d'être exposées, et qui ont fait l'objet principal d'un pli cacheté déposé il y a une année et publié dans le numéro de décembre 1922 du *Bulletin de la Société chimique*.

Sur l'existence simultanée des asparagines optiquement actives dans les lupins germés.

M. Gabriel Bertrand présente une note de M. A. Piutti établissant la présence simultanée des deux asparagines droite et gauche dans le suc des germes du lupin blanc.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 15 MARS 1923

Présidence de M. P. PASCAL, *président.*

M. André MEYER, résumant les réactions qui conduisent au camphre synthétique à partir du pinène, passe en revue les principales méthodes de préparation du camphène. Il a eu l'occasion de mettre au point un nouveau mode de préparation de ce dernier corps, basé sur la décomposition du chlorhydrate de pinène par un phénate de plomb en solution dans un excès de phénol. On commence par dissoudre la litharge dans le phénol et on élimine l'eau par un chauffage à 120-130°, puis on additionne la solution de la quantité correspondante de $C^{10}H^{17}Cl$, et on chauffe à reflux. On distille ensuite en fractionnant soigneusement. Le camphène passe vers 160°; il est lavé à la soude diluée et rectifié s'il y a lieu. Le chlorure de plomb, insoluble dans le phénol, peut être séparé par filtration, et le phénol utilisé pour une opération ultérieure.

Le rendement est très voisin de la théorie. La réaction peut être faite avantageusement en employant les mélanges commerciaux de phénols, tels que le phénol paille ou le tricrésol :

$$2C^{10}H^{17}Cl + (C^6H^5O)^2Pb = PbCl^2 + 2C^6H^5OH + 2C^{10}H^{16}$$

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 MARS 1923

Présidence de M. SEYEWETZ, *président.*

Dans le but d'étudier l'action des composés organo-magnésiens, sur les cétones α.β-éthyléniques en $CO-CH^3$, MM. V. GRIGNARD et M. DUBIEN ont pris, comme matière première, la butylidène-acétone. Elle a été préparée par condensation de l'aldéhyde butyrique normal avec l'acétone, sous l'influence de la soude à 25 0/0, dans des conditions spéciales.

Cette condensation donne presque exclusivement le cétol de la butylidène-acétone, ou heptanol-4-one-2, liquide bouillant à 92-94°, sous 12 mm., $d_{13}=0,9466$, $n_D^{13}=1,4368$.

La butylidène-acétone peut alors être obtenue par déshydratation catalytique, au moyen de l'iode, de l'heptanol-4-one-2, avec de bons rendements. Cette célone a déjà été décrite par Weizmann et Garrard (*Journal of chemical Society*, 1920, p. 324. Transactions).

En même temps que l'heptanol-4-one-2, on trouve aussi de petites quantités de dibutanal ou éthyl-2-hexanol-3 al-1, qui distille à 85-87°, sous 6 mm., $d_{13}=0,9503$, $n_D^{13}=1.4449$.

Par action de CH^3Mgl, C^2H^5MgBr, C^3H^7MgBr, i-C^4H^9MgBr, i-$C^5H^{11}MgBr$, C^6H^5MgBr, sur la butylidène-acétone, les auteurs ont toujours obtenu des alcools tertiaires éthyléniques qui sont des dérivés du méthyl-α-pentène-carbinol.

Le premier terme, par exemple, est le diméthyl-α-pentène carbinol (méthyl-2-heptène-3-ol-2); c'est un liquide d'odeur agréable bouillant à 62-63°, sous 14 mm., $d_{10}=0,8398$, $n_D^{10}=1,4416$. Les autres termes, de propriétés analogues seront décrits dans un mémoire d'ensemble.

Dans ces opérations magnésiennes, il se forme des produits à points d'ébullition élevés, parmi lesquels a été isolée une cétone triéthylénique, qui est vraisemblablement la méthyl-6-tridécatriène-4.6.9-one-8, résultant de la condensation de deux molécules de butylidène-acétone, avec élimination d'une molécule d'eau :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3$$

elle distille à 145-147°, sous 15 mm. : $d_{10}=0,8833$, $n_D^{10}=1.4761$.

Cette condensation se fait sous l'influence de l'alcoolate magnésien formé par la réaction normale du magnésien sur la butylidène-acétone.

Pour établir ce fait, les auteurs ont fait agir C^2H^5OMgI sur le butanol; celui-ci se condense rapidement en dibutanal. Il se forme également au cours de cette réaction de petites quantités de butyrate de butyle, comme dans la réaction de Tistchenko, et même, par double décomposition avec l'éthylate iodo-magnésien, du butyrate d'éthyle.

Dans les mêmes conditions, l'acétone donne le diacétone-alcool, avec de bons rendements, MM. V. Grignard et M. Dubien poursuivent la généralisation de cette intéressante réaction.

Enfin, dans le cas du phénylméthyl-α-pentène-carbinol, les auteurs ont remarqué une nouvelle réaction de coupure. Cet alcool, distillé à la pression ordinaire, se déshydrate ; mais sous un mauvais vide (50 mm. environ), il se coupe en donnant du pentène et de l'acétophénone.

Les auteurs étudient la déshydratation et l'hydrogénation de quelques-uns des corps préparés. En outre, ils se proposent de faire réagir les composés organo-magnésiens sur l'heptanol-4-one-2 et sur le dibutanal.

MM. V. Grignard et Stratford ont repris, avec du nopinène de la maison de Laire, l'étude de l'hydratation par l'acide acétique, en présence d'acide benzène-sulfonique, dans les conditions découvertes autrefois pour le pinène par MM. Ph. Barbier et V. Grignard (*Bull.*, 1909, p. 512-519).

A côté du terpinéol, produit normal de la réaction, ces auteurs avaient trouvé, en petite quantité, de l'alcool fenchylique qui disparaissait en même temps que le nopinène (caractérisé sous forme d'acide nopinique) des produits de la réaction. Ils avaient cru, dès lors, pouvoir émettre l'hypothèse que le nopinène était la substance mère de l'alcool fenchylique et avec d'autant plus d'apparence de vérité qu'il était facile de passer théoriquement d'une formule à l'autre. Ils n'avaient pu alors vérifier cette hypothèse directement car le nopinène n'avait guère encore été isolé en quantités notables.

Les circonstances n'avaient pas permis de reprendre plus tôt cette vérification. Elle vient de montrer que le nopinène ne donne absolument que de l'α-terpinéol, comme le pinène. L'alcool fenchylique est donc engendré par hydratation d'un autre terpène qui doit se trouver dans les portions bouillant plus haut que le nopinène.

Mais au moment où MM. Grignard et Stratford se préparaient à publier les résultats précédents, ils ont eu connaissance du travail de M. G. Dupont (*Ch. et Ind.*, t. 8, p. 549-555). Ils ne peuvent que confirmer les résultats obtenus par ce savant et renoncer à poursuivre cette étude.

M. Locquin, au nom de M. Sung et au sien, expose succinctement les résultats qu'ils ont jusqu'alors acquis en continuant l'étude des éthinylcarbinols disubstitués du type $RR'.C(OH)-C{\equiv}CH$ dont quelques transformations ont déjà été relatées (*C. R.*, 2e semestre 1922).

Ces alcools acétyléniques tertiaires s'hydratent très facilement sous l'action des sels de mercure (réactif de Denigès) et conduisent ainsi à des méthyl-cétones α-hydroxylées RR'.C(OH)-CO-CH^3 qui se prêtent à de multiples réactions.

En particulier, on peut les déshydrater au moyen de l'acide formique, de P^2O^5, de l'alumine ou de traces d'iode et obtenir ainsi des *cétones éthyléniques* actuellement en cours d'étude.

En outre, sous l'action des composés organo-magnésiens R''MgX, ces mêmes hydroxycétones donnent des *pinacones* du type général RR'.C(OH)-C(OH).R''.CH^3 dont il n'existe actuellement aucun procédé d'obtention.

Ces pinacones chauffées à 140-150° avec SO^4H^2 ou PO^4H^3 à 20 ou 25 0/0 perdent de l'eau et fournissent, entre autres produits qui seront décrits ultérieurement, un mélange en proportion variable des *pinacolines* correspondantes possibles.

Cette dernière constatation confirme et complète celle faite par Bertil Nyberg (*D. ch. G.*, juillet 1922, t. 55, p. 1960 à 1966) dans un cas analogue.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 17 MARS 1923.

Présidence de M. BERG, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. P. MASSOT expose ses recherches sur *le dosage volumétrique de la potasse par le cobaltinitrite de potassium.* — On précipite le cobaltinitrite de potassium à l'aide d'un réactif ainsi préparé :

Solution de chlorure de cobalt cristallisé à 50 0/0.....	4 vol.
Solution de nitrite de soude ordinaire à 50 0/0.....	8 —
Acide acétique à 80 0/0.....	1 —

Faire passer un courant d'air dans la liqueur jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, laisser au repos 5 à 6 jours, filtrer.

La méthode ne donne des résultats satisfaisants que pour des quantités de K^2O comprises entre $0^{gr},020$ et $0^{gr},150$. Elle n'est pratique que pour les dosages en série. La précision est d'environ 2 0/0.

Les prises d'essais sont amenées à 1 volume de 80 à 100 cc. On opère à froid, on acidifie légèrement par l'ac. acétique, on ajoute de 10 à 15 fois la quantité théorique de réactif. (De préférence la même quantité à tous.) Il est bon d'ajouter 2 gr. de CO^3Na^2 à chaque essai. On abandonne une nuit, puis on filtre sur amiante, lave à l'ac. acétique dilué, puis à l'eau.

Pour chaque série d'essais faire au moins trois témoins, à l'aide desquels on tracera la courbe de la journée (une droite, en général, mais d'orientation variable).

Les teneurs en K^2O sont prises sur la courbe.

Le titrage se fait par le MnO^4K et l'ac. oxalique $n/5$.

La teinte rouge du cobalt ne gêne pas pour le virage sur le rose.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 23 MARS 1923.

Présidence de M. ASTRUC, *président.*

M. CANALS indique les nouveaux résultats qu'il a obtenus dans son étude sur la sucrase. Il rappelle que dans une précédente communication sur la dialyse des solutions de sucrase, il avait montré que Mg et P^2O^5 devaient faire partie de la micelle de la sucrase, le Mg y entrant peut-être pour une plus grande part. Suivant la technique généralement employée l'auteur a éliminé de la sucrase de levure, par précipitation à l'alcool, une certaine quantité de Mg et de P^2O^5.

Cette sucrase précipitée a récupéré une partie de son activité, en lui ajoutant soit Mg, à l'état de SO^4Mg, soit P^2O^5 à l'état de PO^4Na^2H, soit le mélange des deux.

Voici quelques chiffres :

	Mg en milligr.	P^2O^5 en milligr.	Pouvoir diastasique en milligr. sucre interverti.
Diastase mère	8	47,6	600
— pptée	4,1	12,6	112
— — + Mg	4,1 + 4	12,6	150
— — + P^2O^5	4,1	12,6 + 35	200
— — + Mg + P^2O^5	4,1 + 4	12,6 + 35	212

En outre l'auteur, ayant préparé une solution colloïdale de MgO (1), a pu constater que Mg colloïdal fait récupérer une plus grande partie de son activité à la sucrase précipitée par l'alcool, que Mg en solution vraie.

Ainsi il a obtenu :

	P. D. S. I. en milligr.
Sucrase précipitée + SO^4Mg	575
— + MgO colloïdal	700

En présence de P^2O^5 (à l'état de PO^4H^3), la recrudescence d'activité est encore plus nette :

	P. D. S. I. en milligr.
Sucrase précipitée + SO^4Mg + P^2O^5	1925
— + MgO colloïdal + P^2O^5	2125

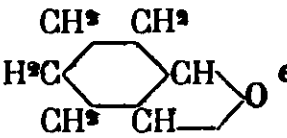
Si l'on a soin de laisser MgO colloïdal en contact avec la sucrase précipitée pendant quelques heures (4 heures) avant de la faire agir sur le saccharose, la différence entre les résultats obtenus est encore plus marquée :

	P. D. S. I. en milligr.
Sucrase précipitée + SO^4Mg + P^2O^5	1875
— + MgO + P^2O^5	2300

Le magnésium fait donc bien partie de la micelle de la sucrase.

M. Godchot fait connaître les résultats qu'il a obtenus en étudiant la chlorhydrine du cyclohexène $H^2C\langle^{CH^2\ CH^2}_{CH^2\ CHOH}\rangle CHCl$, signalée déjà par Detœuf. Il a réussi à l'obtenir nettement cristallisé et fusible à 29°; sa phényluréthane est stable et fond à 97-98°. Soumise à l'action de l'acétate d'argent, la chlorhydrine donne naissance à l'éther monoacétique $H^2C\langle^{CH^2\ CH^2}_{CH^2\ CHOH}\rangle CH.O.CO.CH^3$, liquide à odeur agréable (Eb. = 122° sous 10 mm., $d_{15} = 1.091$; $n_D^{15} = 1.4685$). Cet éther, saponifié par la potasse hydro-alcoolique, fournit le cyclohexane-diol-1.2, fusible à 104°, identique à celui obtenu par

(1) Suivant la technique de Heuberg et Rewald (*Bioch. Zeitsch*, 1908) légèrement modifiée : MgO retiré par calcination de l'hydrocarbonate est, immédiatement après la calcination, plongé dans l'alcool méthylique.

M. Brunel par hydratation de l'éther oxyde  et appelé par lui « ortho-cyclohexanediol *cis* ». Or, M. Derx (*Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. **41**, p. 333) vient d'établir récemment que ce glycol pouvait se dédoubler en deux isomères optiques et qu'il doit par conséquent être regardé comme devant être le glycol *cis-trans*.

Le mode d'obtention, signalé aujourd'hui par M. Godchot, semble confirmer dans une certaine mesure les résultats de M. Derx, car il ne permet guère de concevoir la formation transitoire d'un éther-oxyde intermédiaire.

MM. Gay et Mion exposent leur procédé d'obtention de fours électriques. Ces fours, en alundum, offrent cette particularité que le circuit de chauffage, en fil de nicron, est situé à l'*intérieur* de la cavité du four.

Le procédé de construction est le suivant : un gabarit (tuyau de poêle, par exemple, ou, directement, dispositif à chauffer) est entouré d'une feuille de carton. Sur cette feuille on enroule, en hélice, le fil de nicron sur lequel on a préalablement disposé de petites boucles, de distance en distance. Ces boucles sont dirigées normalement sur le cylindre de carton. Enfin, le ciment d'alundum, humecté d'eau jusqu'à plasticité convenable, est appliqué sur l'ensemble.

Après séchage suffisant (on attend deux ou trois jours), le tuyau de poêle est chauffé jusqu'à calcination de la feuille de carton; le dégagement du gabarit est alors aisé.

Finalement on obtient une cavité cylindrique à l'intérieur de laquelle le circuit conducteur se trouve plaqué, maintenu en place par les boucles prises dans la masse de la paroi,

Afin d'éviter les courts-circuits possibles (si la surface du dispositif à chauffer est métallique), on introduit dans la cavité une feuille de mica qui, se détendant, vient s'appliquer contre la paroi.

Le circuit de chauffage étant situé à l'intérieur de la cavité du four, aucune surchauffe du fil n'est nécessaire; d'autre part, on peut donner à la paroi du four une épaisseur aussi grande que l'on veut, sans nuire en rien à la facilité du chauffage.

L'ensemble est entouré de poudre d'amiante.

Nous avons construit ainsi un four dont la cavité présente un diamètre de 85 mm. sur une hauteur de 140 mm. ; la paroi a une

épaisseur de 30 mm., elle est entourée d'une couche d'amiante de 50 mm. d'épaisseur.

Ce four alimenté sous un voltage de 110 volts avec une intensité de 12 ampères (le circuit est scindé en deux parties, montées en dérivation et prenant chacune 6 ampères) nous permet, en 3 heures environ, de porter à la température de 800° un bloc de fer de 80 mm. de diamètre et 125 mm. de hauteur.

La cuisson du four s'effectue par son emploi même.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 11 MARS 1923.

Pésidence d'honneur de M. SWARTS, professeur à l'Université de Gand.

MM. GUNTZ et BENOIT, complétant leurs déterminations calorimétriques sur la *chaleur de formation des métaux alcalino-terreux*, ont étudié les combinaisons formées par ces métaux avec l'hydrogène et l'azote.

Il résulte de leurs recherches que la chaleur de formation de tous ces composés décroît régulièrement dans l'ordre suivant : Ca-Li-St-Ba. Le lithium se plaçant exactement entre le calcium et le strontium doit donc être considéré, à ce point de vue, comme un véritable métal alcalino-terreux. Ses propriétés chimiques confirment absolument ce résultat.

M. F. BENOIT. *Contribution à l'étude du lithium-ammonium.* — Etude du lithium-ammonium en vue de la détermination de sa formule par la méthode de Biltz et Huttig (*Zeitschrift anorg. Ch.*, 1920, p. 114-241). La construction de quelques isothermes permet de fixer la formule Li, $4NH^3$. D'autres méthodes, notamment celle de Joannis, permettent d'arriver au même résultat. La courbe des tensions de dissociation montre qu'elle devient égale à une atmosphère vers 70°,4. Les combinaisons décrites par Moissan n'existent pas; leur formule s'explique par la réaction secondaire de décomposition en amidure.

La chaleur de formation à partir de Li solide et NH^3 gaz a été calculée; on trouve 8,64 cal.

Par tonométrie on a trouvé comme formule $(Li, 4NH^3)^2$ ou $Li^2, 8NH^3$.

M. Bourion *examine du point de vue de la théorie des ions les acides normaux de Berthelot*, que ce savant enveloppait dans une même grande famille où figuraient ceux des acides qui en solution étendue dégagent de 12 à 14 gr. calories avec une molécule de base alcaline; en outre, leurs sels alcalins ne sont pas sensiblement hydrolysés et obéissent sensiblement à la loi de thermoneutralité saline; enfin lors de la neutralisation progressive d'une molécule d'acide par une base alcaline, les dégagements de chaleur sont proportionnels à la fraction de base ajoutée. C'est ce dernier point qui est étudié par voie ionique.

Théoriquement, seuls, les acides forts, c'est-à-dire ceux qui sont entièrement décomposés en leurs ions, donnent lieu à un effet thermique proportionnel à la fraction de base ajoutée.

L'examen de la neutralisation progressive des autres acides par une base alcaline, montre toutefois que pour que l'on puisse mettre en évidence par la technique calorimétrique habituelle les écarts des effets thermiques observés avec ceux que l'on déduit de la proportionnalité, la constante d'affinité de l'acide ne doit pas être supérieure à 10^{-10}, avec l'ordre de grandeur habituel des chaleurs de ionisation.

M. Bourion, au nom de M. Rouyer et au sien, en poursuivant l'*étude des sels doubles en dissolution*, par voie ébullioscopique, étudie l'association du chlorure mercurique à la température de 100°. Elle est d'autant plus marquée que la concentration est plus grande.

En fait, elle obéit à la loi des masses.

Elle a lieu suivant l'équation d'équilibre :

$$3\,Cl^2Hg \rightleftarrows (Cl^2Hg)^3$$

et si l'on désigne par C et C' les concentrations respectives de la molécule simple et de la molécule triple, les nombres observés vérifient bien l'équation :

$$C^3 = KC'$$

et fournissent pour K la valeur moyenne 2,46. Il est possible que cette molécule triple soit un complexe de la forme :

$$\underset{-}{(HgCl^3)^2} \quad \underset{++}{Hg}$$

M. Bourion, au nom de M. Bourgeaud et au sien, *appiique la loi des masses à l'étude de la précipitation des cathions monovalents par l'hydrogène sulfuré.* On savait déjà que, dans les conditions où l'on opère habituellement, la limite de précipitation est d'autant plus reculée que la dilution est plus grande, pour les cathions polyvalents. La loi des masses montre, que pour les cathions monovalents, la limite de précipitation est indépendante de la dilution. M. Bourion et Bourgeaud l'ont vérifié pour des solutions de nitrate d'argent à 10, 5, 2 et même 1 0/0 de ce sel, alors que dans les mêmes conditions, les sels de cadmium ont donné lieu à une précipitation d'autant plus complète que la dilution était plus grande.

M. Vavon indique brièvement les résultats des recherches qu'il poursuit en collaboration avec M. Husson, *sur l'application de l'hydrogénation catalytique à l'étude de la théorie de l'empêchement stérique.*

Chaque corps étudié est mélangé à de l'α-pinène; on fixe un volume d'hydrogène suffisant pour tout hydrogéner. Une mesure polarimétrique fait connaître la façon dont l'hydrogène s'est partage entre les deux substances. Les nombres ainsi obtenus permettent de répérer la facilité d'hydrogénation des corps étudiés.

Cette méthode, appliquée à l'acide cinnamique, aux acides α et β methylcinnamiques et à leurs éthers, donne des résultats conformes à ceux qu'on peut déduire de la théorie de l'empêchement stérique.

M. Berton expose, au nom de M. Vavon et au sien, les premiers résultats obtenus au cours de leurs *recherches sur le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols, par le noir de platine.*

Lorsque l'on hydrogène du phénol en présence de noir de platine, chaque molécule se transforme en cyclohexanone puis en cyclohexanol (Vavon-Détrie). On obtient les mêmes résultats avec les 3 crésols : le produit final d'hydrogénation est composé de 2/3 d'alcool et d'un tiers de carbure.

Mais si l'on effectue l'hydrogénation du phénol et des crésols en présence de chlorhydrate de semi-carbazide, la cétone intermédiaire est captée au fur et à mesure de sa formation, sous forme de semi-carbazone, cette dernière s'hydrogène à son tour. Avec le phénol on obtient la *cyclohexyl-semi-carbazide* $NH^2.CO.NH.NH.C^6H^{11}$, F. 180-181°; $R^t = 50$-70 0/0.

Avec les 3 crésols :

1° *L'ortho-méthyl-cyclohexylsemicarbazide*, F. 168-169°;

$R^t = 67$ 0/0.; 2° *La métaméthylcyclohexylsemicarbazide*, F. 142-142°,5; $R^t = 60$ 0/0; 3° La *para-méthylcyclohexylsemicarbazide*, F. 144--144°,5; $R^t = 66$ 0/0.

Par oxydation au permanganate de K, on peut revenir aux semioarbazones des cétones correspondantes (Cf. Neighboors et Bailey, *Am. Chem. Soc.*, t. 44, p. 156; 1922). La cyclohexylsemicarbazide, par exemple, donne facilement la semicarbazone de la cyclohexanone avec un rendement de 70 à 80 0/0.

On a ainsi un procédé nouveau de préparation des cétones hydro-aromatiques, ainsi que des dérivés cyclohexyliques de la semi-carbazide à partir des phénols. D'autre part, il est établi nettement que les phénols se transforment en cyclohexanols en passant par le stade intermédiaire des cyclohexanones.

Contribution à l'étude des phosphates de Ca, Mg, Zn, Gl, Al; par M. Travers et Mlle Perron. — Les auteurs ont étudié la dissociation des phosphates primaires et secondaires des métaux indiqués, et ont précisé les conditions de préparations de certains d'entre eux.

Ils ont déterminé les modes de formation *par voie humide* des sels doubles tertiaires, PO^4Ca Am, PO^4Mg Am, PO^4Zn Am, PO^4Gl Am, PO^4Mg K, PO^4Zn K, ainsi que leur hydrolyse.

Ces recherches ont permis de préciser, au point de vue analytique, les conditions de dosage du Ca, du Mg, du Zn, du Gl et du P à l'état de phosphate double tertiaire, ainsi que la théorie de la solubilité des phosphates de Ca dans le citrate d'ammoniaque.

Un *mémoire* sera publié ultérieurement au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 40. — État moléculaire, aux basses températures, du peroxyde d'azote dissous; par M. Paul PASCAL.

(17.3.1923.)

La préparation de composés d'addition du peroxyde d'azote aux formules assez complexes m'a conduit à me demander si ce corps ne prenait pas, aux basses températures, un état de condensation supérieur au terme N^2O^4.

Les expériences qui vont être rapportées ci-dessous montrent qu'il ne paraît pas en être ainsi, au moins quand le peroxyde se trouve en solution diluée.

La réponse à cette question a été demandée à la cryoscopie, mais le problème a été compliqué par la propriété que possède

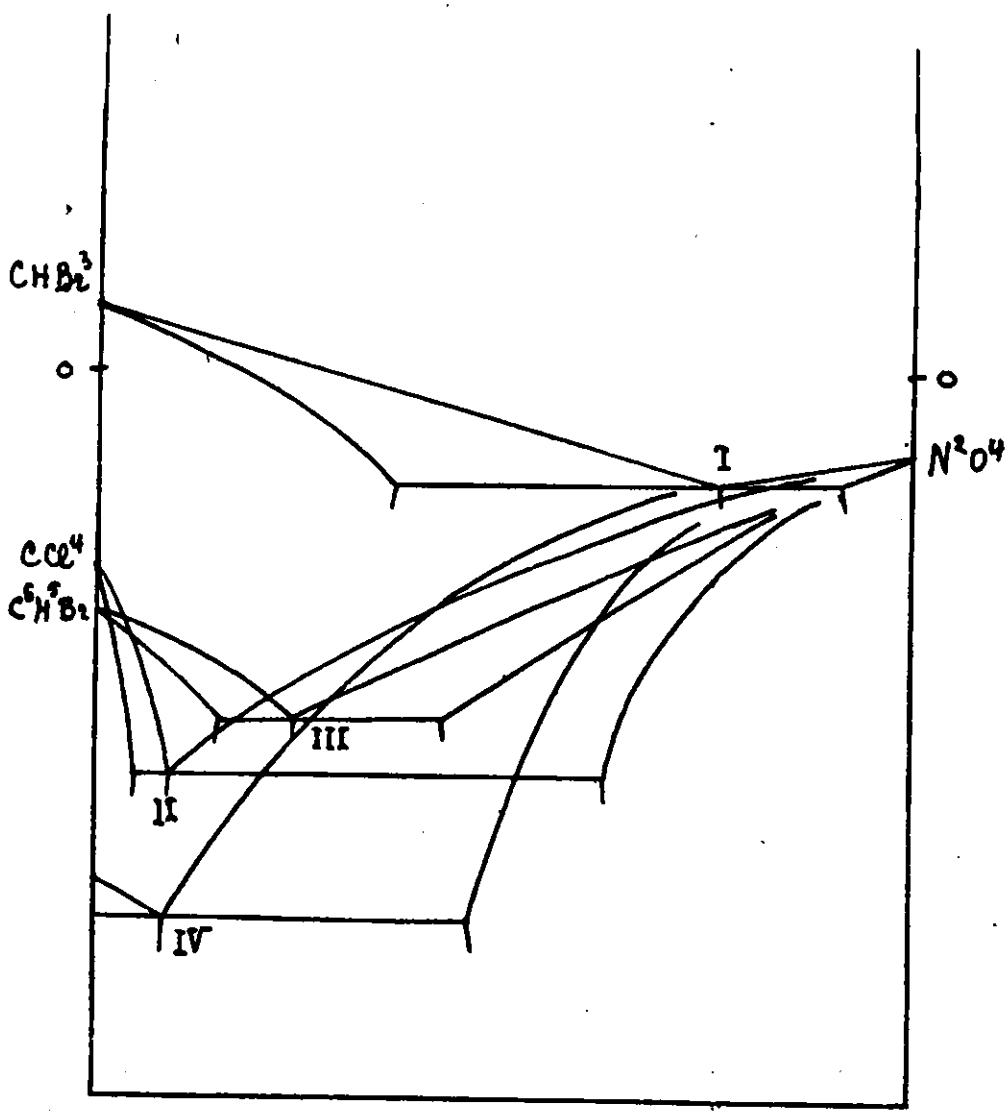


Fig. 1.

le peroxyde d'azote de former des cristaux mixtes avec la plupart des dissolvants, comme l'avait montré un premier travail d'approche effectué avec le concours dévoué de M. Garnier. L'abaissement du point de solidification est alors donné par la formule, valable pour les solutions diluées :

$$\Delta\theta = \frac{K(C-C')}{M}$$

où C et C′ représentent respectivement les concentrations du liquide et des cristaux mixtes en corps de masse moléculaire M.

L'analyse thermique donne les valeurs correspondantes C et C′, à cette restriction près que l'établissement de l'équilibre dans la masse solidifiée est toujours incomplet et que l'on est exposé à trouver pour C′ une valeur trop faible, et par suite pour M une valeur trop grande. Le fait que nous trouverons presque toujours une masse moléculaire de l'ordre de 92, qui correspond exactement à N^2O^4, montrera bien qu'il n'y a pas de condensation moléculaire supérieure à celle du peroxyde d'azote liquide.

Comme les méthodes de l'analyse thermique, surtout aux basses températures, n'offrent pas pratiquement la précision des déterminations cryoscopiques usuelles, la masse moléculaire a été déterminée en extrapolant légitimement pour la dilution infinie les masses moléculaires calculées pour des concentrations variant de 1,8 jusqu'à 9,8 0/0; ce sont ces valeurs limites, désignées par M_0 qui sont données dans la suite de cet exposé. Nous avons d'ailleurs profité de ces recherches pour tracer la totalité de la courbe d'équilibre des mélanges binaires considérés (*fig.* 1).

Mélanges binaires de bromoforme et de peroxyde d'azote.

Avec un échantillon de bromoforme fondant à + 9°, nous avons trouvé les températures de solidification commençante et finissante f_1 et f_2 du tableau I :

TABLEAU I.

$CHBr^3$ 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	+ 9°	+ 9°
95.2	4.8	+ 7,5	+ 6,8
90.5	9.5	+ 5,8	+ 4,7
80	20	+ 2,5	— 1
69.5	30.5	— 0,5	— 8
60	40	— 3,5	— 13,5
50	50	— 6	— 13,5
40	60	— 9	— 13,5
30	70	— 12	— 13,5
21.5	78.5	— 13,5	— 13,5
20.5	79.5	— 13	— 13,5
14.2	85.8	— 12	— 13,5
10	90	— 11	— 13,5
5.1	94.9	— 10,5	— 12
0	100	— 10,2	— 10,2

Le mélange présente un eutectique correspondant à 23,5 0/0 de bromoforme et qui fond à — 13°,5; les cristaux mixtes limites qui

le constituent contiennent respectivement 9 0/0 et 64 0/0 du dérivé bromé; grâce à leur connaissance, on peut contrôler le tracé du solidus au voisinage des points figuratifs des solutions très diluées en peroxyde d'azote (courbe I).

Ampola et Manelli ont fixé à 144,3, en 1895, la constante cryoscopique du bromoforme. Grâce à cette valeur on extrapole, par valeurs croissantes, la valeur M_0 de la masse moléculaire en solution infiniment diluée. On trouve ainsi :

$$M_0 = 96 \text{ (calculé pour } N^2O^4 : 92)$$

Le peroxyde d'azote à $+9°$, en solution dans le bromoforme, correspond donc à la condensation moléculaire N^2O^4.

Mélanges binaires de tétrachlorure de carbone et de peroxyde d'azote.

On observe comme précédemment les caractéristiques thermiques du tableau II :

TABLEAU II.

CCl^4 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	— 23°5	— 23°5
98.2	1.8	— 31,5	— 36,5
96	4	— 38,5	— 43,5
91.5	8.5	— 49	— 49
85	15	— 43,5	— 49
70.5	29.5	— 34,5	— 49
40	60	— 20,5	— 49
30	70	— 17	— 31
22.5	77.5	— 14	— 22
10	90	— 11	— 13
0	100	— 10,2	— 10,2

On notera (courbe II) l'abaissement considérable du point de congélation du tétrachlorure par une faible proportion de peroxyde d'azote. On atteint ainsi la température eutectique : — 49° pour 8,15 0/0 du dernier corps; les cristaux mixtes limites en contiennent respectivement 4 0/0 et 62 0/0.

Beckmann et Waentig (1) ont trouvé, en 1910, pour constante du tétrachlorure de carbone, la valeur très élevée 298. A l'aide de cette donnée, et tenant compte des cristaux mixtes, on calcule, par valeurs croissantes, la limite M_0 :

$$M_0 = 48 \text{ (calculé pour } NO^2 : 46)$$

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 67, p. 17.

Ce résultat ne laisse pas d'être surprenant; les solutions de peroxyde dans le tétrachlorure sont à peine plus colorées qu'une couche équivalente de peroxyde à la même température, et l'on devrait s'attendre à une coloration rouge si l'état moléculaire correspond à la formule non doublée, à moins que le tétrachlorure ne soit lui-même associé en présence du peroxyde, hypothèse d'ailleurs assez peu vraisemblable.

Mélanges de bromobenzène et de peroxyde d'azote.

C^6H^5Br 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	— 30°5	— 30°5
95,2	4.8	— 33,7	— 35
90.2	9.8	— 36,5	— 39
86	14	— 38	— 42,5
80.5	19.5	— 40,5	— 42,5
76	24	— 42,5	— 42,5
60	40	— 35	— 42,5
50	50	— 31	— 37,5
30	70	— 23	— 21,5
12	88	— 14	— 16
0	100	— 10,2	— 10,2

Mélange dont l'eutectique fond à — 42°,5 et est constitué de cristaux à 15 0/0 et 40 0/0 de peroxyde (courbe III).

La constante cryoscopique du bromobenzène peut être calculée grâce à la connaissance de sa chaleur de fusion trouvée égale à 7 par Bridgmann (1); on obtient alors : K = 168, et par valeurs légèrement décroissantes, la valeur limite :

$$M_0 = 90 \text{ (calcule pour } N^2O^4 : 92)$$

Il n'y a pas encore ici, à — 30°,5, d'association moléculaire plus poussée qu'à la température ordinaire.

Mélanges binaires de chloroforme et de peroxyde d'azote.

Le chloroforme solide ne paraît pas dissoudre sensiblement le peroxyde d'azote; il convient donc particulièrement à sa cryoscopie aux basses températures. L'analyse thermique des mélanges binaires est résumée dans le tableau IV.

(1) *Phys. Rev.*, 1915, t. 6, p. 1.

TABLEAU IV.

$CHCl^3$ 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	— 64°	— 64°
98.3	1.7	— 64,9	— 67,5
96	4	— 66,3	— 68
95	5	— 67	— 68
91.5	8.5	— 68	— 68
85	15	— 59	— 68
80	20	— 51	— 68
70	30	— 40	— 68
60	40	— 30	— 68
50	50	— 23,5	— 54,5
40	60	— 18	— 32
20	80	— 12,5	— 18,5
10	90	— 10,8	— 14
0	100	— 10,2	— 10,2

Le mélange est caractérisé par un eutectique fondant à — 68° et contenant 8,5 0/0 de peroxyde; les cristaux mixtes qui le constituent sont, d'une part, des cristaux de chloroforme presque pur, d'autre part, des cristaux mixtes à 46 0/0 de peroxyde (courbe IV).

La constante cryoscopique du chloroforme ayant été fixée à 46,8 par Beckmann et Waenty, on obtient par valeurs légèrement croissantes, la valeur limite :

$$M_0 = 89 \text{ (calculé pour } N^2O^4 : 92)$$

Ainsi donc, jusqu'à la température de — 64°, le peroxyde d'azote en dissolution garde la même structure moléculaire qu'à l'état liquide.

Cette étude nous avait donné l'occasion de rechercher s'il était facile de trouver d'autres dissolvants, à bas point de fusion, qui ne donne pas de cristaux mixtes avec le peroxyde d'azote; nos efforts ont été vains. Nous donnons cependant ci-dessous les caractéristiques thermiques de quelques mélanges binaires dans lesquels figure le peroxyde.

Binaires chloropicrine-peroxyde d'azote.

CCl^3NO^2 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	— 64°	— 64°
95	5	— 72	— 79,5
92	8	— 79,5	— 79,5
89	11	— 67,5	— 79,5
70	30	— 42,5	— 79,5
50	50	— 27,5	— 67,5
30	70	— 18	— 30
20	80	— 15	— 23,5
10	90	— 12	— 16
0	100	— 10,2	— 10,2

Mélange présentant un euteotique fondant à — 79°,5, pour 8 0/0 de peroxyde, et formé de cristaux de chloropicrine assez pure et d'un mélange isomorphe à 45 0/0 de peroxyde environ.

Binaires iodure de méthyle-peroxyde d'azote.

CH^3I 0/0	N^2O^4 0/0	f_1	f_2
100	0	— 65°5	— 65°5
95	5	— 67,2	— 68,5
90	10	— 69,5	— 69,5
85	15	— 51	— 69,5
80	20	— 42,5	— 51
60	40	— 28	— 30
46.5	53.5	— 21,5	— 23,5
30	70	— 16	— 17
10	90	— 10,8	— 11,2
0	100	— 10,2	— 10,2

L'eutectique fond à — 69°,5 pour 10 0/0 de peroxyde; les cristaux mixtes limites en contiennent respectivement 7 0/0 et 15 0/0.

Signalons pour terminer que les mélanges binaires de peroxyde d'azote avec l'acide picrique et le trinitrotoluène ont pu être étudiés respectivement jusqu'à 32 0/0 et 43 0/0 du dérivé organique, chiffres qui correspondent à la saturation à + 5°. Avec l'acide picrique on observe un eutectique fondant à — 13°,5 pour 29,4 0/0 de ce corps; avec le trinitrotoluène; l'eutectique correspond à 29 0/0 du composé organique et il fond à — 17°.

Il est intéressant de noter que l'acide picrique et le trinitrotoluène, déposés par refroidissement de leurs solutions saturées dans le peroxyde d'azote se présentent sous forme d'aiguilles d'un blanc pur encore plus belles qu'à partir de leurs solutions sulfuriques.

Combinaisons du peroxyde d'azote et du camphre.

Nous arrivons maintenant à l'étude des combinaisons qui ont motivé les recherches précédentes.

On sait depuis longtemps que le camphre possède la propriété d'absorber en se liquéfiant un grand nombre de gaz ou de vapeurs. Le phénomène est accompagné généralement d'un dégagement de chaleur supérieur à celui que l'on pourrait attendre d'un phénomène purement physique; en fait, il y a souvent combinaison véritable des deux constituants du système initial et l'on explique ainsi le rôle de catalyseur joué par le camphre dans la combinaison ou la réaction d'un mélange de certains gaz.

Ainsi, l'on sait que le camphre se combine au gaz sulfureux pour donner, selon Belluci et Grassi (1), deux composés définis; savoir : $2SO^2$, $C^{10}H^{16}O$ fondant à — 45° et SO^2, $C^{10}H^{16}O$ fondant à — 24°; de même Reddelien (2) a découvert la combinaison $C^{10}H^{16}O$, NO^3H fondant à 11°.

L'analyse thermique des mélanges de camphre et de peroxyde d'azote peut être menée jusqu'à une teneur en produit organique d'environ 80 0/0; au delà, la température de fusion, encore inférieure cependant à 0°, est trop élevée pour que l'on puisse y porter sans danger le mélange, par trop comparable à la panclastite. Dans ces limites, on constate l'existence de deux combinaisons légèrement dissociées à leur point de fusion :

$$5N^2O^4 + 4C^{10}H^{16}O \quad \text{et} \quad 2N^2O^4, 3C^{10}H^{16}O$$

Voici, en effet, groupées dans le tableau V, les températures de solidification commençante et finissante f_1 et f_2, ainsi que la durée relative des arrêts eutectiques Δ. (Voir la figure 2.)

TABLEAU V.

Camphre 0/0	Peroxyde 0/0	f_1	f_2	Δ
0	100	— 10°2	— 10°2	
5	95	— 10,8	— 12	
10.1	89.9	— 12,5	— 16,5	
18	82	— 15,5	— 24,5	
25	75	— 21,5	— 42,5	
29.3	70.7	— 29	— 60	1
35	65	— 37,5	— 60	2,5
37.4	62.6	— 46,5	— 60	3
40.2	59.8	— 60	— 60	2,9
47	53	— 56,5	— 60	2
50	50	— 53,5	— 60	1,5
55	45	— 52,3	— 60	ε
57.5	42.5	— 52	— 55,5	ε
60	40	— 52,2	— 55,5	1
64	36	— 53,5	— 55,5	2
65.1	34.9	— 55	— 55,5	3
66.4	33.6	— 50	— 55,5	2
69	31	— 46	— 55,5	ε
70	30	— 45,7	— 55,5	ε
72,2	27.8	— 45,5	— 46,5	2,5
74	26	— 46,5	— 46,5	4
76	24	— 38	— 46,5	3,5
78	22	— 31	— 46,5	3
79.8	20.2	— 17	— 46,5	

1) *Gazz. chim. ital.* (I), 1914, t. 44, p. 559.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1915, t. 91, p. 213.

La courbe figurative décèle l'existence de deux combinaisons nettement définies, savoir :

1° $5N^2O^4 + 4C^{10}H^{16}O$ fondant à $-52°$ (maximum de la courbe

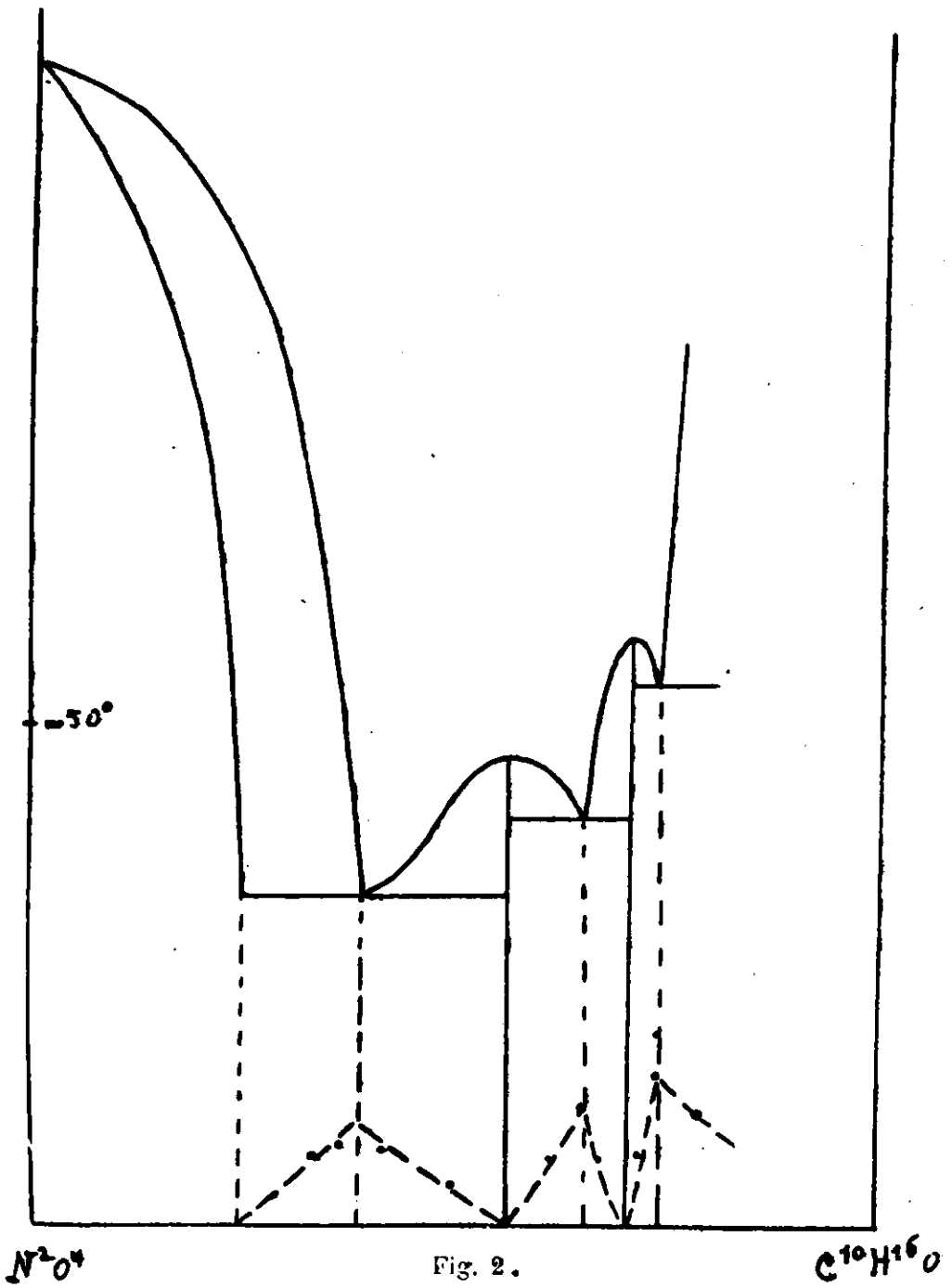


Fig. 2.

pour 57 0/0 de camphre au lieu de 56,92 0/0) formant avec le peroxyde des solutions solides titrant au maximum 27 0/0 de camphre à $-60°$;

2° $2N^2O^4 + 3C^{10}H^{16}O$, fondant à $-45°,5$ (maximum de la courbe

pour 71 0/0 de camphre au lieu de 71,25 0/0) ne syncristallisant pas avec le précédent, sans qu'on puisse savoir s'il donne avec le camphre des cristaux mixtes, bien qu'il y ait une forte présomption contre cette hypothèse.

Le système binaire présente encore trois eutectiques :

1° Le premier, fondant à —60° pour 39,5 0/0 de camphre, est formé de cristaux de la combinaison $5N^2O^4 + 4C^{10}H^{16}O$ mêlés à des cristaux mixtes à 27 0/0 de camphre et 73 0/0 de peroxyde;

2° Le second, fondant à —55°,5 contient 65,5 0/0 de camphre; il est formé des cristaux purs des deux combinaisons déjà signalées ;

3° Le dernier enfin fond à —46°,5, pour 74 0/0 de camphre; il est constitué par un mélange de cristaux de camphre probablement purs et de la combinaison $2N^2O^4$, $3C^{10}H^{16}O$.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 41. — Forme du cristal comme fonction d'énergie superficielle et sa densité, par Constantin HRYNAKOWSKI.

(5.3.1923.)

De la théorie de Gibbs et de Curie, sur les conditions de l'équilibre dans les solutions, nous pouvons tirer le postulat que l'état de l'équilibre constant d'un certain système correspond à la condition où le quotient de la surface et de sa densité de l'énergie superficielle libre est la moindre quantité dans les conditions données.

Nous nommerons la relation de la surface S de la phase à sa masse, la surface spécifique, ou :

$$\sigma = \frac{S}{m}$$

K signifie l'énergie superficielle de l'unité de surface :

$$K = E\sigma - t\eta\sigma \qquad E\sigma \text{ énergie}$$

$$\eta\sigma \text{ entropie}$$

Supposons le système de deux phases : liquide et cristalline (le cristal dans la solution).

La surface de contact de ces phases égale S, et K représente la densité de l'énergie superficielle. Soit M_k la masse du cristal et le potentiel thermodynamique de l'unité de la masse Φ_k, la masse de la solution M_r, et le potentiel thermodynamique de

l'unité de la surface Φ_r, le potentiel thermodynamique du système total sera Φ_s.

Supposons encore que la surface de contact des phases a été choisie de telle manière que les masses superficielles soient égales à zéro.

Dans une telle supposition, on peut exprimer le potentiel du système total de la façon suivante :

$$\Phi_s = M_k\Phi_k + M_r\Phi_r + KS \tag{1}$$

Nous prenons un tel état où notre système, à la même température et sous la même pression, subit les modifications qui n'ont pas comme conséquence le changement des phases et de leurs potentiels, c'est-à-dire qu'il n'a ni solution, ni cristallisation, mais que seulement les surfaces limitrophes changent. Dans ce cas, d'après l'équation (1), nous aurons :

$$d\Phi_s = d(KS) \tag{2}$$

L'équilibre aura lieu, quand :

$$d(KS) = 0 \tag{3}$$

tandis que pour l'équilibre absolu :

$$KS = \text{minimum} \tag{4}$$

Substituons la surface S par σ M_K où σ signifie la surface spécifique, nous obtenons :

$$\sigma = \frac{S}{M_K} \tag{5}$$

Nous prenons la relation $\frac{S}{M_K}$ parce que, à cause de sa position limitrophe, elle sera effectivement approchée à la surface de la cristalline.

Dans ce cas $K\sigma M_K$ = minimum.

Si nous supposons que le phénomène se passe dans les conditions :

$K\sigma$ = minimum, alors : $$\frac{d(K\sigma)}{d\sigma} = 0 \tag{6}$$

$$\frac{dk}{d\sigma}\sigma + K = 0 \tag{7}$$

Puisqu'il existe une certaine dépendance entre la masse, la surface et la densité du cristal, nous pouvons écrire :

$$S = f\left(\frac{M_K}{d}\right) \tag{8}$$

$$\sigma M_K = f\left(\frac{M_K}{d}\right)$$

Entre K et σ il y a une telle dépendance que si la condition (8) est remplie, simultanément doit être remplie aussi la condition (7), soit :

$$\frac{dk}{d\sigma}\sigma + K = F\left[\sigma M_K - f\left(\frac{M_K}{d}\right)\right] \tag{9}$$

où F est la fonction correspondante à la condition :

$$M_K F + \left[\sigma M_K - f\left(\frac{M_K}{d}\right)\right]\frac{dF}{d\sigma} \geqslant 0 \tag{10}$$

L'équation (9) nous montre le chemin que doivent suivre les recherches pour trouver la relation fonctionnelle entre le minimum de l'énergie superficielle et la forme du cristal, et, comme on le voit, nous devons, dans ce cas, entreprendre des recherches sur la relation de la masse avec la surface des cristaux.

(Institut de chimie pharmaceutique, Université de Poznan.)

N° 42. Sur la distribution du dissolvant parmi les corps dissous, par Antoine DOROSZEWSKI († 1917).

(10.2.1923.)

INTRODUCTION (1)

Admettons que nous ayons la solution de deux corps A et B dans le dissolvant C; n est le nombre de molécules du corps A; n_1 correspond au nombre de molécules du corps B; N est le nombre de molécules du dissolvant. D'après la loi dont il est question, la

(1) Cette introduction est un résumé des travaux précédents de notre père Antoine Doroszewski (décédé à Moscou en 1917), cités dans le nécrologue écrit par M. W. Swietoslawski (*Chemik Polski*, 1918, t. **16**, p. 21) et consacré à la mémoire du défunt. La question de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous fut une des questions qui intéressaient spécialement le savant et à laquelle il consacra toute une série de mémoires publiés dans *J. Rus. Phys. Chem. Soc.*, 1913, t. **45**, p. 1174; 1914, t. **46**, p. 454; 1915, t. **47**, p. 1615; 1914, t. **46**. S. W. DOROSZEWSKI.

solution d'un pareil mélange se comporte comme si elle était composée de deux parties non mélangées de solutions indépendantes de A dans C et de B dans C. Le dissolvant C se distribue parmi les corps A et B dans le rapport proportionnel au nombre de molécules n et n_1. Cette loi peut être constatée quantitativement pour les solutions diluées. Ainsi, dans notre cas, à chaque molécule du corps A et B correspond $\frac{N}{n+n_1}$ molécules du dissolvant, ce qui fait que nous avons deux solutions, dont la première contient $\frac{Nn}{n+n_1}+n$ molécules du corps C et A, la seconde $\frac{Nn_1}{n+n_1}+n_1$ molécules C et B. Les propriétés des solutions de A dans C et de B dans C étant connues, il nous est possible de déterminer, avec la plus grande exactitude, les propriétés de la solution du mélange A et B dans C. On a constaté quantitativement la concordance de la loi citée avec l'expérience sur une série de mesures concernant la conductibilité électrique, le poids spécifique, l'indice de réfraction de la lumière et le pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire des solutions mixtes du sucre avec les sels.

Selon Landolt, les causes qui produisent les variations du pouvoir rotatoire spécifique de la substance dissoute peuvent être les suivantes : la dissociation électrolytique, l'association et la dissociation moléculaire (1), la présence des molécules cristallines dans la solution, la combinaison de la substance dissoute avec le dissolvant, l'hydrolyse, « les variations dans l'équilibre atomique des molécules actives ». De toutes ces causes, on n'est parvenu à vérifier exactement qu'une seule, on a constaté notamment que le pouvoir rotatoire de l'ion optiquement actif ne dépend pas de la présence de l'ion inactif. Les autres causes n'ont été jusqu'à présent formulées que sous des théories trop générales et qui, par conséquent, ne donnent pas de résultats positifs. Les mélanges des corps optiquement actifs avec les corps inactifs présentent un cas, qui nous fournit les plus intéressantes observations sur les variations du pouvoir rotatoire. Biot fut le premier qui commença à étudier cette question. Comme nous sommes dans l'ignorance complète de la façon dont agit un corps sur l'état d'un autre corps

(1) Nous traduisons ainsi le terme de Landolt « Bildung und Zerfall von Molekül-Aggregaten einfacher Zusammensetzung ». Le terme d'association et dissociation moléculaire fut pour la première fois introduit par moi.

dans la solution, les faits amassés jusqu'à présent dans ce domaine manquent absolument d'explication théorique; heureusement il en est un peu mieux avec les cas où l'on peut plus ou moins constater la collaboration chimique des corps dissous.

Il nous semblait chose curieuse et même nécessaire d'appliquer aux mélanges des corps optiquement actifs et inactifs notre théorie de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous, à condition que dans la solution n'eussent pas lieu des processus chimiques. Dans le présent travail, nous publions les conclusions auxquelles nous sommes parvenus en étudiant les solutions du sucre de canno avec les sels minéraux. Ayant en vue que le sucre peut donner des combinaisons chimiques (saccharoses, les sels doubles) avec les sels minéraux, nous limitons donc nos études et surtout nos calculs aux concentrations faibles et médiocres. Les variations de la rotation des solutions du sucre en cas d'addition des sels minéraux ont été étudiées par plusieurs auteurs, les conclusions principales de ces travaux furent publiées par Lippmann et Landolt, ce qui nous dispense de la nécessité de résumer les travaux particuliers. Nous nous bornerons seulement à remarquer que la question est compliquée et la façon dont elle est souvent résumée peut facilement suggérer des notions tout à fait fausses sur le caractère de ce phénomène.

Nous commencerons par l'analyse des questions les plus simples.

On peut agir de deux façons différentes en préparant une solution, voulant observer l'influence qu'exerce le corps inactif sur le pouvoir rotatoire (grandeur et signe) du corps actif. Dans le premier cas, on dissout le corps actif et son mélange dans des volumes égaux du dissolvant. Dans ce cas, l'influence du corps inactif est plus accessible à l'observation directe, mais ces données n'ont pas de valeur pour nos recherches, si on ne connait pas le poids spécifique des solutions.

Dans le second, on dissout le corps actif et son mélange avec le corps inactif dans 100 gr. de mélange (quantité totale de la solution = 100 gr.). Dans ce cas, il faut avoir en vue que, comme le poids spécifique des solutions du sucre pur diffère de celui des mélanges du sucre avec le sel, on introduit dans le tube des quantités inégales du sucre, ce qui exerce une certaine influence sur la rotation (cette influence est parfois plus grande que l'influence due à une autre cause). On est donc obligé, et cela se laisse aisément comprendre, de faire une correction relative au poids spécifique. La méconnaissance de ces circonstances prive certains travaux de

toute valeur scientifique. Dans les travaux concernant les faits qui nous intéressent, il est toujours question de l'influence qu'exerce le corps inactif sur le pouvoir rotatoire du corps actif. Dans le cas des mélanges du sucre avec des sels, cette influence cause la diminution de la grandeur de la rotation du sucre. Le pouvoir rotatoire, comme on le sait, est une valeur complexe, calculée d'après la formule $[\alpha] = \frac{100\alpha}{pd}$ (en admettant la longueur du tube $l = 1$). Il est évident que $[\alpha]_D$ du mélange du corps actif avec le corps inactif varie suivant les variations du rapport $\frac{\alpha}{d}$ c'est-à-dire suivant le rapport de l'angle de la rotation au poids spécifique du mélange. Voulant donc analyser l'influence qu'exerce le corps inactif sur le corps optiquement actif on ne peut se borner à analyser le résultat définitif des variations du pouvoir rotatoire, mais il faut analyser les variations de l'angle de la rotation α, de même que le poids spécifique d. Il est très difficile de tirer des conclusions se basant sur les données dont nous sommes en possession, car jusqu'à présent on n'a fait que des expériences accidentelles.

Notre théorie nous a rendu le service d'avoir montré le chemin qu'il fallait prendre et nous permit de trouver la solution du problème. Il résulte de notre théorie de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous que :

1° La grandeur de l'angle de la rotation α de la solution du sucre augmente après qu'on y a ajouté du sel;

2° Le poids spécifique d de la solution augmente après qu'on y a ajouté du sel;

3° Il est possible de calculer exactement la valeur de α et d pour la solution mixte. Le rapport des valeurs calculées α et d diminue, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire spécifique du sucre doit diminuer à cause de la présence du sel.

Telles sont les conclusions de notre théorie.

Nous citons plus bas les données qui confirment ces conclusions.

A. — *Les poids spécifiques des solutions mixtes de sucre avec les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux.*

Les recherches de Balling, Bodenbender et Stefens, Farnsteiner (1) et d'autres ont démontré que les sels minéraux font

(1) V. Lippmann, *Chemie der Zuckerarten*, t. 2, p. 1187-1360.

augmenter le poids spécifique des solutions du sucre et que le mélange des solutions du sucre avec les solutions des sels est toujours accompagné de l'accroissement de la densité. Le poids spécifique observé est plus grand que la moyenne arithmétique.

Notre théorie de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous nous donne la possibilité de calculer avec une plus grande exactitude le poids spécifique des mélanges dilués. Nous citons plusieurs exemples qui illustrent la concordance de nos calculs avec les données expérimentales de Bodenbender et Stefens, ce qui peut servir comme supplément à nos propres définitions, consignées dans les travaux précédents. A et A_1, comme dans le travail cité, indiquent le pourcentage du contenu des corps dans le mélange; p et p_1 indiquent le même contenu après que l'eau a été répartie dans le rapport proportionnel au nombre des grammes-molécules des corps dissous (1).

TABLEAU I.

Corps.	a.	p.	Corps.	a_1.	p_2.	d.	d cal.
Sucre.....	5	9,25	KCl	1	2,18	1,0263	1,0263
—	10	17,89	KCl	2	4,53	1,0537	1,0540
—	5	10,35	NaCl	1	1,94	1,0273	1,0270
—	10	19,78	NaCl	2	4,04	1,0553	1,0554
—	5	8,10	$BaCl^2$.....	1	2,61	1,0282	1,0289
—	10	15,84	$BaCl^2$.....	2	5,42	1,0591	1,0594
—	5	10,21	$MgSO^4$ . .	1	1,96	1,0294	1,0303
—	5	8,01	Na^2CO^3....	0,5	1,33	1,0249	1.0251
—	5	10,86	Na^2CO^3....	1	1,85	1,0304	1,0301

La concordance des mesures avec les calculs est complète. Ajoutons que nos calculs sont absolument conformes aux mesures de Farnsteiner que nous citons plus bas.

B. — *L'angle de rotation des solutions du sucre et des sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux.*

Conformément à la théorie de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous, l'angle de la rotation de la solution du

(1) La méthode des calculs est indiquée dans le travail précédent.

suore devrait croître sous l'influence de la présence du sel si, évidemment, la comparaison du pouvoir rotatoire était faite correctement. Cependant, dans certains travaux, nous trouvons que l'angle de la rotation semble diminuer. Farnsteiner (1), par exemple, analysait les mélanges des divers sels avec le sucre en prenant une partie de sucre pour 8,643 parties d'eau et ajoutait ensuite à cette solution, au fur et à mesure, diverses quantités de sels. Voici un extrait des travaux de Farnsteiner, qui peut nous servir d'exemple : sucre, 1 p., eau 8,643 p.; poids spécifique de la solution $d_4^{17,5} = 1,0404$ et $\alpha = 7,200°$ (en admettant $l = 1$), d'où il résulte $[\alpha]_D = 66,74°$.

La solution mixte :

Sucre 1 p., eau 8,643 p.; $MgCl^2$ — 1,670 p.

$d = 1,1686$; $\alpha = 6,627$; d'où $[\alpha]_D = 64°,25$

Les autres données, concernant diverses concentrations de différents sels, sont exprimées de la même façon. Il s'ensuit que l'addition du sel fait décroître le pouvoir rotatoire de même que l'angle de la rotation. Cependant, en réalité, dans le premier cas nous disposons de 10,37 0/0 de solution du sucre; quand au second cas, la solution n'est que 8,84 0/0. Il n'est donc pas étonnant que l'angle de rotation diminue. Il se laisse facilement calculer (2) que, pour une solution du sucre pur (contenant 8,84 0/0 de sucre) l'angle de rotation est égal à 6,05; en présence du sel on a trouvé 6,637. Ainsi, si on trouve une explication juste du phénomène, on trouve aussi que l'angle de rotation des solutions croît, ce qui résulte de notre théorie. Nous allons le démontrer sur une série d'exemples, autant que nos calculs peuvent être constatés par les données de Farnsteiner et par quelques-unes de nos définitions. La méthode à suivre dans ces calculs est indiquée dans les travaux précédents. A et A_1 indiquent, dans ces mesures, les quantités de sucre et de sel dans 100 p. du mélange; p et p_1 le contenu 0/0 de ces corps dans le mélange après la répartition d'eau conformément à notre principe; d et d_1 indiquent le poids spécifique de ces

(1) Farnsteiner, B. 233570 (1900). Voir le résumé de ces travaux chez Lippmann et Landolt.

(2) D'après les formules concernant le pouvoir rotatoire spécifique. Nous avons calculé pour 20°, d'après les moyennes données de Tollen et Nazini la formule suivante pour l'angle de rotation du sucre de canne :

$$\alpha p = 0,656526p + 0,00310545p^2.$$

solutions. Ces poids étaient trouvés pour les solutions du sucre d'après les données de Briks-Balling; pour les sels, d'après les tableaux de Balling-Landolt; αp angle de rotation de p 0/0 solution du sucre; cet angle était trouvé d'après les formules connues.

D'après ces données, on calculait le poids spécifique de la solution mixte et on comparait aux données de Farnsteiner.

La conformité des données expérimentales avec les calculs est complète.

Ensuite, d'après la formule indiquée dans le travail précédent, on trouvait la valeur de l'angle de la rotation α de la solution du mélange. Comme le poids spécifique de la solution diffère de celui qui correspond à la solution du sucre pur, il est nécessaire d'introduire une correction relative au « poids spécifique ».

TABLEAU II.

Les mesures de Farnsteiner. Les solutions plus diluées.

Sucre.....	$a = 3,16$	$p = 25,02$	$d = 1,1047$	$\alpha = 18,35$	$d_0 = 1,045$
$MgCl^2$.....	$a_1 = 3,88$	$p_1 = 4,44$	$d_1 = 1,0360$		d_0 cal $= 1,045$

$\alpha = 2,32$ pour $d_0 = 1,1047$

α_0 cal $= 2,19$ — $d_0 = 1,0451$

$\alpha_0 = 2,18$ — $d_0 = 1,0451$

Sucre.....	$a = 3,44$	$p = 13,94$	$d = 1,0554$	$\alpha = 9,76$	$d^0 = 1,0457$
$BaCl^2$.....	$a_1 = 3,54$	$p_1 = 4,70$	$d_1 = 1,0117$		d_0 cal $= 1,0451$

$\alpha = 2,408$ pour $d_0 = 1,0554$

α_0 cal $= 2,39$ — $d_0 = 1,0451$

$\alpha_0 = 2,39$

Sucre.....	$a = 5,11$	$p = 24,72$	$d = 1,1033$	$\alpha = 18,72$
$SrCl^2$.....	$a_1 = 5,61$	$p_1 =$ —	—	

$\alpha = 3,748$ pour $d_0 = 1,1033$

α_0 cal $= 3,65$ — $d_0 = 1,0715$

$\alpha_0 = 3,64$

TABLEAU III. — *Nos mesures.*

Sucre.....	$a = 5$	$p = 15,22$	$d = 1,0609$	$\alpha = 10,71$
NaCl.....	$a_1 = 2$	$p_1 = 2,98$	$d_1 = 1,0200$	

$\alpha = 3,52$ pour $d^0 = 1,0609$

α_0 cal $= 3,43$ — $d_0 = 1,0334$

$\alpha_0 = 3,41$

Sucre.....	$a = 5$	$p = 10,35$	$d = 1,0416$	$\alpha = 7,13$
NaCl.....	$a_1 = 1$	$p_1 = 1,94$	—	

$\alpha = 3,445$ pour $d_0 = 1,0416$

α_0 cal $= 3,40$ — $d_0 = 1,0273$

$\alpha_0 = 3,40$

Sucre.....	$a = 9,987$	$p = 19,76$	$d = 1,0808$	$\alpha = 14,18$
NaCl.....	$a_1 = 1,997$	$p_1 = 4,04$	—	

$\alpha = 7,17$ pour $d_0 = 1,0808$

α_0 cal $= 6,98$ — $d_0 = 1,0553$

$\alpha_0 = 6,90$

Nous voyons que la concordance des mesures avec le calcul est partout suffisante. Pour les solutions d'une densité plus grande, on trouve des écarts plus grands, ce qui peut s'expliquer par le manque d'exactitude dans les calculs et les expériences de Farnsteiner. Nous citons plusieurs exemples.

Farnsteiner, de même que d'autres observateurs, remarquèrent que l'influence qu'exerce le sel sur l'angle de la rotation se trouve en rapport inversement proportionnel au poids moléculaire de ce sel. Cette action spécifique est tout à fait d'accord avec notre théorie. En vérité, plus le poids spécifique du sel est petit, d'autant plus grande est la quantité de molécules de ce sel dans la solution, ce qui rend plus intense la participation de ce sel dans le phénomène considéré. (Nous admettons que le pourcentage du contenu est le même.)

TABLEAU IV. — *Les solutions plus concentrées.*

Sucre	$a = 9,436$	$p = 44,3$	$d = 1,2004$	$\alpha = 35,18$	$\alpha = 7,49$	pour	$d_0 = 1,2004$
$CaCl^2$	$a_1 = 9,9011$	—	—		α_0 cal $= 6,99$	—	$d^0 = 1,1203$
					$\alpha_0 = 6,91$	—	$d_0 = 1,1203$
Sucre	$a = 12,37$	$p = 54,06$	$d = 1,2599$	$\alpha = 44,57$	$\alpha = 10,22$	pour	$d_0 = 1,2539$
$CaCl^2$	$a_1 = 12,31$	—	—		α_0 cal $= 9,43$	—	$d_0 = 1,1610$
					$\alpha_0 = 9,31$	—	$d_0 = 1,1610$
Sucre	$a = 8,84$	$p = 60$	$d = 1,28823$	$\alpha = 50,6$	$\alpha = 7,45$	pour	$d_0 = 1,2882$
$MgCl^2$	$a_1 = 14,76$	—	—		α_0 cal $= 6,76$	—	$d_0 = 1,1686$
					$\alpha_0 = 6,64$	—	$d_0 = 1,1686$
Sucre	$a = 9,0555$	$p = 39,3$	$d = 1,17431$	$\alpha = 30,6$	$\alpha = 7,05$	pour	$d_0 = 1,1743$
$BaCl^2$	$a_1 = 12,6777$	—	—		α_0 cal $= 7,00$	—	$d_0 = 1,1675$
					$\alpha_0 = 6,86$	—	$d^0 = 1,1675$
Sucre	$a = 8,41$	$p = 49,26$	$d = 1,2271$	$\alpha = 39,88$	$\alpha = 6,81$	pour	$d_0 = 1,2271$
$BaCl^2$	$a_1 = 18,92$	—	—		α_0 cal $= 6,83$	—	$d_0 = 1,2315$
					$\alpha_0 = 6,69$	—	$d_0 = 1,2315$
Sucre	$a = 9,437$	$p = 37,18$	$d = 1,16354$	$\alpha = 28,70$	$\alpha = 7,28$	pour	$d_0 = 1,1635$
$SrCl^2$	$a_1 = 9,003$	—	—		α_0 cal $= 7,06$	—	$d^0 = 1,1271$
					$\alpha^0 = 7,05$	—	$d_0 = 1,1271$

C. — *Pouvoir rotatoire spécifique des solutions mixtes.*

Ayant la possibilité de calculer le poids spécifique de la solution mixte du sucre et du sel, nous pouvons, par conséquent, déterminer le pouvoir rotatoire des solutions, car ce dernier est complètement déterminé par ces deux valeurs. Le décroissement du rapport $\frac{\alpha}{d}$ est suite naturelle de la circonstance que le pouvoir rotatoire spécifique des solutions indiquées diminue en comparaison des solutions du sucre pur. Dans les solutions mixtes, la valeur d croît sous l'influence qu'exerce le sel sur les solutions du sucre plus vite que la valeur de α, ce qui détermine le décroissement du rapport $\frac{\alpha}{d}$. On peut facilement constater ce fait *a posteriori* en analysant les valeurs de diverses solutions. Il nous semble inutile de nous arrêter plus longtemps sur ces calculs.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La théorie de la distribution du dissolvant parmi les corps dissous dans le rapport proportionnel aux quantités des corps dissous nous a donné le moyen d'expliquer les particularités du pouvoir rotatoire des solutions mixtes de sucre et des sels minéraux. C'est pourquoi il nous semble probable qu'outre les causes qui exercent les variations de rotations des corps qu'avait indiquées Landolt, il en existe encore une, notamment, la distribution spécifique du dissolvant parmi les corps dissous dans le cas des mélanges mixtes. La cause indiquée n'est pas unique dans beaucoup de cas et parfois il n'en peut même pas être question (les variations du pouvoir rotatoire des corps dans différentes solutions, etc.), ce qui n'empêche pas que, selon toute apparence, elle se laisserait découvrir dans d'autres mélanges, outre les mélanges du sucre avec les sels. On ne peut analyser, hélas! beaucoup de mélange à l'aide de ces calculs, à défaut de données initiales.

Notre théorie donne l'explication quantitative et qualitative des propriétés suivantes des solutions mixtes :

1° De la conductibilité électrique;

2° Du poids spécifique;

3° De l'indice de réfraction;

4° Du pouvoir de faire tourner le plan de la polarisation des solutions du sucre avec des sels.

Cela nous autorise à conclure que notre théorie représente effectivement une loi de la nature.

N° 43. — Sur l'interprétation graphique de la loi de M. A. Doroszewski ; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(10.2.1923.)

La loi de A. Doroszewski, formulée dans le mémoire précédent, établit qu'une propriété physique, examinée dans un mélange liquide de deux substances dissoutes A et B et d'un dissolvant C, peut être calculée, si l'on suppose que ce mélange est composé de deux solutions indépendantes, dont (I) contiendrait n_1 mol. de A et $\frac{n_1 N}{n_1 + n_2}$ mol. de dissolvant C et (II) contiendrait n_2 mol. de B et $\frac{n_2 N}{n_1 + n_2}$ mol. de dissolvant C. Une grande série de mesures exécutées par M. A. Doroszewski, a démontré une concordance parfaite entre les résultats des calculs et des mesures immédiates.

Après la mort de M. Doroszewski nous avons commencé à Varsovie, au laboratoire de Chimie physique de l'École polytechnique, de nouvelles recherches ayant pour but la vérification de la loi de Doroszewski. Particulièrement nous désirons trouver les extrêmes de concentration, où la loi présente encore une concordance satisfaisante entre les calculs et les mesures immédiates. Pour rendre plus facile la comparaison des calculs avec les résultats obtenus des expériencas, j'ai proposé une interprétation graphique de la loi de A. Doroszewski, qui simplifie considérablement la vérification des calculs exécutés. On obtient facilement cette expression graphique, si on découpe sur l'axe des asbcisses les concentrations $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ et sur deux lignes verticales, tracées par les points $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = o$ et $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1$ (c'est-à-dire par les points où le mélange contient 0 0/0 et 100 0/0 de la substance A), les valeurs Z_A et Z_B, représentant les valeurs de la propriété physique qui correspond à deux solutions : I composée d'un mol de la substance B et de N mols du dissolvant, et II composée d'un mol de la substance A et de N mols du dissolvant. C'est-à-dire que :

$$Z_A = (m_1 + NM) z_A$$

$$Z_B = (m_2 + NM) z_B$$

où m_1, m_2 et M expriment les poids moléculaires de nos trois substances, Z_A et Z_B les valeurs de la propriété physique examinée, calculée pour 1 gr. de chaque solution. Une ligne droite, qui joint les deux points obtenus $\left(Z_B\,;\ \frac{n_1}{n_1+n_2}=0\right)$ et $\left(Z_A\,;\ \frac{n_1}{n_1+n_2}=1\right)$ exprime le changement de la propriété physique d'un mélange quelconque de nos deux solutions, une seule condition maintenue : le nombre total des molécules du dissolvant doit rester invariable dans ce mélange (N = const.) et la somme des molécules des substances A et B doit toujours égaler à 1 ($n_1+n_2=1$).

En effet, la propriété physique d'un mélange peut être calculée suivant la loi de Doroszewski de la manière suivante :

$$Z = Z_A \frac{n_1}{n_1+n_2} + Z_B \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

Il est donc clair, que la valeur Z se laisse exprimer graphiquement par la longueur d'une ligne perpendiculaire à l'axe des abscisses, tracée par le point $\frac{n_1}{n_1+n_2}$ et parcourant entre l'axe des abscisses et la ligne droite Z_A Z_B.

La recherche systématique sur la loi de Doroszewski consiste dans une étude d'une série de mélanges, où la valeur N serait variable. On obtient dans le diagramme une série de lignes droites Z_A Z_B, Z_A' Z_B', Z_A'' Z_B'' etc., dont chacune correspond au nombre de molécules N, N', N'', etc., pris dans chaque série d'expérience.

Les mesures immédiates peuvent démontrer certainement des déviations de la loi de Doroszewski, et on obtient ainsi, dans le diagramme, des points qui se trouvent placés plus haut ou plus bas que la ligne droite, exprimant la loi de distribution que nous venons de citer. On constate donc des déviations positives ou négatives de la loi de Doroszewski.

Le mémoire, qui suit, de Mlle Hélène Blaszkowska, contient les résultats de mesures très précises de la chaleur spécifique des mélanges aqueux du sucre de canne et du chlorure de sodium. Ce mémoire contient des détails démontrant, avec beaucoup de clarté, l'application de notre méthode graphique dont nous venons de faire mention.

(Laboratoire de Chimie physique de l'École polytechnique de Varsovie).

N° 44. — Sur la chaleur spécifique des mélanges de solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sucre de canne, par Mlle H. BLASZKOWSKA.

(10.2.1923.)

Dans le mémoire précédent (1) ont été présentés les recherches d'Antoine Doroszewski concernant la distribution du dissolvant parmi les corps dissous. Au début de ce travail l'auteur établit la loi suivante : « Daus les solutions le dissolvant est distribué parmi les corps dissous proportionnellement au nombre de gramme-équivalents de ces corps. »

Cette loi fut confirmée avec une concordance parfaite dans les recherches sur l'indice de réfraction, la conductibilité électrique, la densité et la rotation du plan de polarisation des solutions aqueuses.

Dans le travail présent, il s'agit de vérifier la loi de Doroszewski pour la chaleur spécifique des solutions.

Quant aux substances destinées aux expériences, nous avons choisi les solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sucre de canne. Ces corps étaient purifiés par plusieurs cristallisations; l'eau employée comme dissolvant était purifiée par distillation et bouillie. Outre cela, la pureté du sucre a été vérifiée par la détermination de sa chaleur de combustion (2).

Pour déterminer la chaleur spécifique, nous avons appliqué la méthode électrique, introduite par Pfaundler (3) et perfectionnée par W. Swietoslawski (4), laquelle est basée sur le principe suivant :

Dans deux calorimètres identiques sont disposés deux fils de constantan servant à chauffer le liquide dans les calorimètres. En faisant passer par ces fils un courant électrique d'intensité I ampères pendant τ secondes, on fait dégager des quantités de chaleur équivalentes à :

$$\left.\begin{array}{ll} Q_1 = K \,.\, I^2 \,.\, R_1 \,.\, \tau & \text{dans le 1}^{er}\text{ calorimètre} \\ \text{et} \quad Q_2 = K \,.\, I^2 \,.\, R_2 \,.\, \tau & \text{dans le 2}^{e}\text{ calorimètre} \end{array}\right\} (1)$$

où R_1 et R_2 représentent les résistances des deux appareils, et K indique l'équivalent électrique de la chaleur.

(1) A. Doroszewski, *Bull Soc. chim.*

(2) W. Swietoslawski et H. Starczewska, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 654.

(3) Pfaundler, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien.*, 1891, p. 1869.

(4) Swietoslawski, *Bull. Intern. l'Acad. Sci. Cracovie*, 1909, p. 548.

D'autre part les mêmes quantités de chaleur font élever les températures dans les calorimètres de Δt_1 et Δt_2 en fonction de leurs valeurs calorifiques (k_1 et k_2). Ainsi :

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= k_1 \,.\, \Delta t_1 \\ Q_2 &= k_2 \,.\, \Delta t_2 \end{aligned}\right\} (2).$$

ou :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{k_1 \,.\, \Delta t_1}{k_2 \,.\, \Delta t_2}$$

Or, des équations (1) :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K \,.\, I^2 \,.\, R_1 \,.\, \tau}{K \,.\, I^2 \,.\, R_2 \,.\, \tau} = \frac{R_1}{R_2}$$

d'où :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k_1 \,.\, \Delta t_1}{k_2 \,.\, \Delta t_2} = \alpha$$

Une fois qu'on a déterminé la valeur du coefficient α pour une paire donnée des appareils électriques, on peut déterminer la chaleur spécifique des solutions, en remplissant un calorimètre avec cette solution et l'autre avec de l'eau.

Si on indique par H_1 la masse de la solution, par s sa chaleur spécifique, par b la valeur calorifique du système calorimétrique sauf celle du liquide, on a alors $k_1 = H_1 . s + b$; et puisque $k_1 = \alpha . k_2 \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$ la chaleur spécifique peut être exprimée par la formule :

$$s = \frac{\alpha \,.\, k_2 \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} - b}{H_1}$$

Cette méthode est très simple, et grâce à l'identité des deux systèmes calorimétriques nous évitons toute une série d'erreurs systématiques.

Quant aux appareils électriques chauffants employés pour le présent travail, nous les avons construits de la manière suivante :

Un fil de constantan de 98 cm. de longueur et de $0^{mm},25$ de diamètre fut mis dans un tube capillaire en verre. Deux gros fils de cuivre, de 14 cm. de longueur et $2^{mm},5$ de diamètre, placés aussi dans des tubes de verre, furent soudés aux deux bouts de ce lil. Ainsi le conducteur se trouvait complètement isolé par le verre. Le capillaire avec le fil de constantan qui s'y trouvait fut recourbé en hélice ; et pour préserver un appareil si fragile contre les lésions possibles on le couvrit d'une couche de cuivre déposée électrolytiquement sur le miroir d'argent, formé auparavant sur la

surface de l'appareil. Enfin sur la couche de cuivre fut déposé une mince couche d'argent.

Les surfaces intérieures des calorimètres de cuivre furent recouvertes de nickel, et ensuite d'une très mince couche de gomme laque, étant donné que les solutions de chlorure de sodium, auxquelles on avait affaire, attaquent le cuivre.

Les mesures de la chaleur spécifique étaient faites dans un appareil qui était composé de deux systèmes calorimétriques construits identiquement autant que possible.

Ainsi deux cuves calorimétriques de cuivre mentionnées ci-dessus, de capacité 450 cc. environ, furent placées dans deux manteaux calorimétriques égaux en zinc, d'une construction spéciale (calorimètre adiabatique de W. Swietoslawski (1)).

Les mesures furent exécutées de la manière isothermique en maintenant une température constante du manteau (21°,4 C).

Pour déterminer la valeur de la constante α, nous avons fait une série de mesures avec les calorimètres remplis d'eau.

Le tableau suivant nous donne ces valeurs obtenues pour le rapport α.

N°.	Δt_1.	Δt_2.	Q_1.	Q_2.	$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2}$.	ε 0/0.
13.....	2,973	2,976	1380,27	1388,33	0,9942	+0.10
14.....	2,989	2,998	1387,61	1398,27	0,9924	—0.08
15.....	2,950	2,958	1369,51	1379,32	0,9929	—0.03
18.....	2,904	2,913	1346,58	1356,15	0,9929	—0.03
19.....	2,997	3,008	1389,16	1399,98	0,9923	—0.09
20.....	3,083	3,092	1430,79	1440,87	0,9930	—0.02
22.....	3,039	3,042	1410,67	1418,12	0,9947	+0.16
23.....	3,025	3,034	1403,63	1412,87	0,9935	+0.03
24.....	3,166	3,176	1468,83	1479,22	0,9930	—0.02

En moyenne..... $\alpha = \mathbf{0,9932}$ ε 0/0 = ±0.06

La valeur du rapport α établie, on put passer à la détermination de la chaleur spécifique :

1° Des solutions aqueuses de chlorure de sodium et du sucre à concentrations diverses ;

(1) W. Swietoslawski, *Roczniki Chem.*, 1921, t. 1, p. 157. — *J. Am. chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 875.

2° Des mélanges de ces solutions.

Les résultats obtenus par la méthode expérimentale devaient être comparés aux données théoriques, calculées d'après la loi de Doroszewski.

Le début de notre travail nous fut facilité par le recours à l'interprétation graphique de la loi de Doroszewski reproduite par M. W. Swietoslawski dans le mémoire précédent.

Par conséquent nous avons décidé d'exécuter quatre séries de mesures, en augmentant graduellement le degré de concentration des solutions.

Si N indique le nombre de molécules-grammes d'eau, dans lequel nous dissolvons 1 molécule-gramme de la substance; n_1 le nombre de molécules-gramme du chlorure de sodium, et n_2 le nombre de molécules-gramme de sucre, les quatre séries de nos mesures se laisseront présenter dans le tableau suivant :

Série I ($N = 200$; $n_1 + n_2 = 1$).

1) Solution I^{NaCl}	$n_1 = 1$	$n_2 = 0$
2) — I^{a}	$n_1 = 0,75$	$n_2 = 0,25$
3) — I^{b}	$n_1 = 0,5$	$n_2 = 0,5$
4) — I^{c}	$n_1 = 0,25$	$n_2 = 0,75$
5) — I^{sucre}	$n_1 = 0$	$n_2 = 1$

Série II ($N = 100$; $n_1 + n_2 = 1$).

1) Solution II^{NaCl}	$n_1 = 1$	$n_2 = 0$
2) — II^{a}	$n_1 = 0,75$	$n_2 = 0,25$
3) — II^{b}	$n_1 = 0,5$	$n_2 = 0,5$
4) — II^{c}	$n_1 = 0,25$	$n_2 = 0,75$
5) — II^{sucre}	$n_1 = 0$	$n_2 = 1$

Série III ($N = 50$; $n_1 + n_2 = 1$).

1) Solution III^{NaCl}	$n_1 = 1$	$n_2 = 0$
2) — III^{a}	$n_1 = 0,75$	$n_2 = 0,25$
3) — III^{b}	$n_1 = 0,5$	$n_2 = 0,5$
4) — III^{c}	$n_1 = 0,25$	$n_2 = 0,75$
5) — III^{sucre}	$n_1 = 0$	$u_2 = 1$

Série IV ($N = 25$; $n_1 + n_2 = 1$).

1) Solution IV^{NaCl}	$n_1 = 1$	$n_2 = 0$
2) — IV^{a}	$n_1 = 0,75$	$n_2 = 0,25$
3) — IV^{b}	$n_1 = 0,5$	$n_2 = 0,5$
4) — IV^{c}	$n_1 = 0,25$	$n_2 = 0,75$
5) — IV^{sucre}	$n_1 = 0$	$n_2 = 1$

Pour contrôler les solutions et les mélanges préparés, nous

avons déterminé chaque fois leur densité. Les mesures furent exécutées dans un picnomètre ordinaire d'Ostwald d'une capacité de 12 cc. environ, et à la température 20° C.

Les résultats obtenus forment un ensemble complet, c'est à cause de cela que nous les citerons à part, avant d'indiquer les données de la chaleur spécifique.

Étant donné que toutes les valeurs de la densité et de la chaleur spécifique des mélanges obtenues expérimentalement étaient comparées avec les valeurs théoriques, calculées d'après la loi de Doroszewski, il nous semble indispensable de traiter en quelques mots la méthode, dont nous nous sommes servis dans les calculs.

Nos calculs étaient fondés sur les principes exposés dans le mémoire précédent par W. Swietoslawski.

Prenons par exemple le mélange de la IIIe série indiqué par III^a, contenant dans 50 mol. d'eau ($N = 50$), $0^{mol},75$ du chlorure de sodium ($n_1 = 0,75$) et $0^{mol},25$ de sucre ($n_2 = 0,25$).

D'après la loi de Doroszewski, les propriétés physiques d'un tel mélange sont une fonction des propriétés physiques des deux solutions prises chacune séparément : une contenant 1 mol. de NaCl dans 50 mol. d'eau, et l'autre, contenant 1 mol. de sucre dans 50 mol. d'eau, c'est-à-dire des solutions indiquées par III^{NaCl} et III^{sucre}.

D'après nos mesures les densités (d) et les chaleurs spécifiques (s) de ces deux solutions sont :

$$d_1 = 1,04185 \text{ et } s_1 = 0,9277 \text{ pour III}^{NaCl}$$
$$d_2 = 1,11557 \text{ et } s_2 = 0,8416 \text{ pour III}^{sucre}$$

Comme cependant les densités des corps se rapportent à l'unité de volume et comme selon l'interprétation de W. Swietoslawski on doit opérer avec les valeurs des propriétés physiques correspondantes à l'unité de masse, on est réduit par là à prendre dans tous les calculs au lieu de la densité sa valeur réciproque, c'est-à-dire le volume spécifique (v).

D'où $v_1 = 0,95983$ $s_1 = 0,9277$ } pour 1 gr.
nous aurons : $v_2 = 0,89640$ $s_2 = 0,8416$ } de solution

Les mêmes propriétés physiques correspondantes à la masse entière de nos solutions seront :

$$V_1 = (NM + m_1)\, v_1 = 920,73 \text{ cc.}$$
$$V_2 = (NM + m_2)\, v_2 = 1114,26 \text{ cc.}$$

et

$$S_1 = (NM + m_1)\, s_1 = 889,86 \text{ cal.}$$
$$S_2 = (NM + m_2)\, s_2 = 1046,15 \text{ cal.}$$

ou m_1, m_2 et M indiquent les poids moléculaires de NaCl, de sucre, et de l'eau, et N le nombre des mol. d'eau dans laquelle on a dissout 1 mol. de substances.

Les valeurs de volume et de la capacité calorifique du mélange seront liées aux valeurs correspondantes des composés par les formules :

$$V_0 = V_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + V_2 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$S_0 = S_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + S_2 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ce qui fait dans le cas III^a :

$$V_0 = 920,73 \,.\, 0,75 + 1114,26 \,.\, 0,25 = 969,11$$

$$S_0 = 889,86 \,.\, 0,75 + 1046,15 \,.\, 0,25 = 928,93$$

Ou pour 1 gr. de la solution :

$$v_0 = \frac{V_0}{M_0} = 0,94070 \qquad \text{ou} \qquad d_0 = 1,06304$$

et

$$s_0 = \frac{S_0}{M_0} = 0,9017$$

où M_0 représente :

$$M_0 = \left[\frac{m_1 \cdot n_1}{n_1 + n_2} + \frac{m_2 \cdot n_2}{n_1 + n_2} + MN\right]$$

Les tableaux suivants nous présentent tous les résultats de nos recherches et exposent la comparaison des valeurs obtenues par les expériences (Exp.) avec les valeurs calculées (Calc.).

La densité.

Série I ($N = 200$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$V_0 = v_0 \,.\, M_0$.		Densité d.		Δ_d %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
I^{NaCl}.....	3661,66	3626,55		1,00968		
I^a	3732,60	3675,27	3675,02	1,01560	1,01567	— 0.007
I^b	3803,55	3723,64	3723,49	1,02146	1,02150	— 0 004
I^c.....	3874,49	3771,97	3771,93	1,02718	1,02719	— 0.001
I^{sucre}.....	3945,44	3820,39		1,03273		

Série II ($N = 100$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$V_0 = v_0 . M_0$.		Densité d.		Δ_d %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
II^{NaCl}....	1860,06	1822,46		1,02063		
II^a.....	1931,00	1870,82	1870,87	1,03217	1,03214	+0.003
II^b.....	2001,95	1919,15	1919,28	1,04314	1,04307	+0.007
II^c.....	2072,89	1967,62	1967,69	1,05350	1,05347	+0.003
II^{sucre}....	2143,84	2016,20		1,06336		

Série III ($N = 50$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$V_0 = v_0 . M_0$.		Densité d.		Δ_d %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
III^{NaCl}...	959,26	920,73		1,04185		
III^a.....	1030,20	968,97	969,11	1,06319	1,06304	+0.014
III^b.....	1101,15	1017,25	1017,49	1,08247	1,08222	+0.023
III^c.....	1172,09	1065,64	1065,88	1,09990	1,09965	+0 023
III^{sucre}...	1243,04	1114,26		1,11557		

Série IV ($N = 25$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$V_0 = v_0 . M_0$.		Densité d.		Δ_d %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
IV^{NaCl}....	508,86	470,44		1,08167		
IV^a.....	579,80	518,42	518,92	1,11754	1,11733	+0.019
IV^b.....	650,75	567,15	567,40	1,14741	1,14690	+0.044
IV^c.....	721,69	615,71	615,88	1,17213	1,17181	+0.027
IV^{sucre}...	792,64	664,36		1,19309		

Nous observons une concordance parfaite entre les valeurs obtenues dans nos expériences et les valeurs calculées d'après la loi de Doroszewski. Celui-ci a déjà constaté une pareille concordance

dans ses recherches, qui ne se rapportaient cependant qu'aux concentrations faibles.

La chaleur spécifique.

Série I ($N = 200$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$S_0 = s \cdot M_0$.		Chaleur spécifique s.		Δ_s %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
I^{NaCl}.....	3661,66	3575,50		0,9765		
I^a	3732,60	3615,93	3617,12	0,9687	0,9691	— 0.03
I^b	3803,55	3660,42	3658,71	0,9624	0,9619	+ 0.05
I^c	3874,49	3694,99	3700,33	0,9537	0,9551	— 0.14
I^{sucre}.....	3945,44	3741,93		0,9484		

Série II ($N = 100$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$S_0 = s \cdot M_0$.		Chaleur spécifique s.		Δ_s %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
II^{NaCl}....	1860,06	1781,47		0,9578		
II^a.....	1931,00	1825,49	1822,20	0,9454	0,9437	+ 0.18
II^b.....	2001,95	1864,65	1862,92	0,9314	0,9306	+ 0.09
II^c.....	2072,89	1909,03	1903,65	0,9210	0,9184	+ 0.28
II^{sucre}....	2143,84	1944,37		0,9070		

Série III ($N = 50$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$S_0 = s \cdot M_0$.		Chaleur spécifique s.		Δ_s %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
III^{NaCl}...	959,26	889,86		0,9277		
III^a.....	1030,20	929,95	928,93	0,9027	0,9017	+ 0.11
III^b.....	1101,15	969,48	968,01	0,8804	0,8791	+ 0.15
III^c.....	1172,09	1009,55	1007,07	0,8613	0,8592	+ 0.25
III^{sucre}...	1243,04	1046,15		0,8416		

Série IV ($N = 25$; $n_1 + n_2 = 1$).

La solution.	M_0.	$S_0 = s \cdot M_0$.		Chaleur spécifique s.		Δ_s %.
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
IV^{NaCl}....	508,86	447,18		0,8788		
IV^{a}.....	579,80	484,93	485,16	0,8364	0,8368	— 0.05
IV^{b}.....	650,75	523,10	523,14	0,8038	0,8039	— 0.01
IV^{c}.....	721,69	562,11	561,12	0,7789	0,7775	+ 0.18
IV^{sucre}...	792,64	599,11		0,7558		

En comparant les valeurs de la chaleur spécifique obtenues par les expériences avec les valeurs calculées d'après la loi de Doroszewski nous constatons une concordance entièrement satisfaisante.

Nous apercevons que les différences entre les valeurs obtenues et calculées dans le mélange II^c de la IIe série et dans III^c de la IIIe série atteignent leur grandeur maximale de 0,28 0/0. Dans les autres cas elles varient dans les limites de — 0,14 0/0 jusqu'à + 0,18 0/0.

Ce qui est frappant, c'est que, malgré que nous ayons employé dans nos expériences des concentrations assez fortes, les différences obtenues ne surpassent nulle part les limites d'erreurs possibles d'expériences.

En effet, dans la IVe série nous avons opéré déjà avec des concentrations qui atteignaient dans les solutions du sucre 43,18 0/0. En ce cas nous obtenons de nouveau une concordance parfaite entre les valeurs trouvées expérimentalement et celles qui furent calculées théoriquement.

Dans les limites de nos recherches, la chaleur spécifique des mélanges employés par nous suit la loi de Doroszewski en toute étendue.

Tous les résultats de nos recherches peuvent être présentés graphiquement selon l'interprétation graphique de W. Swietoslawski (1).

En établissant la courbe des variations de la valeur calorifique des mélanges (c'est-à-dire les valeurs de la 3e colonne) en

(1) W. Swietoslawski, *Bull. Soc. chim.* Mémoire précédent, p. 560.

fonction de la concentration moléculaire d'un des composés (c'est-à-dire $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$) on obtient sur le diagramme quatre droites, correspondantes à nos quatre séries. Les points correspondants à chaque mélange de nos solutions se trouveront sur la droite prévue par la théorie.

Comme nos expériences concernaient des concentrations de forces différentes, et comme nous avons trouvé partout une concordance parfaite entre les valeurs obtenues expérimentalement et calculées d'après la loi de Doroszewski, nous sommes autorisés à faire la conclusion suivante :

La chaleur spécifique des mélanges de solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sucre de canne suit la loi de Doroszewski ainsi que les autres propriétés physiques des solutions déjà examinées par A. Doroszewski.

Résumé.

1° On a déterminé les densités et les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sucre de canne pour les concentrations correspondantes à 200, 100, 50 et 25 mol. d'eau pour 1 mol. du corps dissous;

2° On a déterminé les densités et les chaleurs spécifiques des mélanges de ces solutions, ayant en vue que les concentrations répondent aux conditions suivantes : $n_2 + n_2 = 1$ et $N = 200$, 100, 50 et 25; ou n_1 et n_2 indiquent les nombres de mois de NaCl et de sucre, et N, le nombre de mois d'eau employée comme dissolvant.

L'exactitude de nos mesures de la chaleur spécifique des solutions montait à $\mp 0{,}06$ 0/0 en moyenne;

3° On a établi une concordance parfaite entre les valeurs obtenues dans les expériences et calculées d'après la loi de Doroszewski, selon laquelle le dissolvant se distribue parmi les corps dissous proportionnellement au nombre de molécules-gramme des corps dissous.

Les écarts ne surpassent pas pour la chaleur spécifique $\pm 0{,}12$ 0/0 en moyenne, même en exécutant les mesures avec les mélanges des solutions les plus concentrées ($N = 25$; $n_1 + n_2 = 1$);

4° Ainsi donc on a constaté, que dans les limites des recherches exécutées, la chaleur spécifique des solutions aqueuses suit la loi de Doroszewski, ainsi que les autres propriétés déjà examinées par A. Doroszewski.

(Laboratoire de la Chimie physique de l'École polytechnique de Varsovie.

N° 45. — Catalyses d'oxydation provoquées par les sels de cuivre et d'uranium; par MM. J. ALOY et A. VALDIGUIÉ.

(25.3.1923).

Les travaux de G. Bertrand ont établi le rôle prépondérant du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. Par la suite, de nombreux expérimentateurs ont cherché à reproduire les actions diastasiques à l'aide de combinaisons métalliques ou de métaux colloïdaux.

Il nous a paru intéressant d'apporter notre contribution à l'étude du mécanisme des oxydations en montrant l'action catalytique des sels de cuivre et d'uranium.

L'on attribue en général la cause des phénomènes d'oxydation chez les êtres vivants à l'intervention de diastases et l'on distingue :

1° Les *oxydases* vraies empruntant l'oxygène à l'air atmosphérique.

2° Les *peroxydases* qui activent l'oxygène des peroxydes tels que H^2O^2.

3° Les ferments *oxydo-réducteurs* produisant en l'absence d'oxygène libre des oxydations et des réductions concomitantes.

Nous avons constaté que les combinaisons du cuivre peuvent jouer à la fois le rôle d'oxydases et de peroxydases; les réactions provoquées par les sels d'uranium illustrent bien la théorie des oxydo-réductions.

I. — *Les sels de cuivre présentent les caractères des oxydases.*

Bourquelot et Bougault (1) avaient déjà remarqué que les sels de cuivre colorent en bleu la teinture de gaïac à la manière des ferments oxydants; mais une réaction colorée ne saurait, à notre avis, caractériser une diastase. Une oxydase, comme l'a dit Duclaux, est un agent capable de porter l'oxygène de l'air sur une substance oxydable et les sels de cuivre répondent bien à la définition de Duclaux.

Si l'on ajoute, en effet, à une solution à 2 0/0 d'hydroquinone 2 à 3 gouttes d'une solution d'acétate de cuivre à 1 0/0, il se produit lentement à froid, et plus rapidement à chaud, une colo-

(1) Bourquelot et Bougault, *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1897, t. 6, p. 120.

ration bleue caractéristique de la présence du cuivre. La réaction ne se produit plus dans le vide ou à l'abri de l'oxygène.

L'on peut dû reste avec les sels de cuivre répéter les expériences classiques de G. Bertrand sur la laccase et les sels de manganèse.

En agitant pendant quatre heures dans un flacon une solution à 5 0/0 d'hydroquinone additionnée d'une très petite quantité de sel de cuivre (1 cc. d'une solution de $CuCl^2$ à 5 0/0), il y a oxydation de l'hydroquinone avec formation de quinhydrone. La presque totalité de l'oxygène disponible peut être fixée.

La même expérience répétée avec le pyrogallol donne lieu à un dégagement d'acide carbonique et à une absorption d'oxygène.

Comme les ferments, les sels de cuivre peuvent provoquer l'oxydation d'une quantité de substance très considérable par rapport à leur poids : une solution d'acétate de cuivre est réduite à chaud par le glucose et se décolore; si l'on fait barboter de l'air dans la solution, elle reprend sa coloration primitive et le sel de cuivre régénéré peut oxyder une nouvelle quantité de glucose. Ainsi une très petite quantité de cuivre peut oxyder une grande quantité de glucose. Ajoutons que les combinaisons cuivriques produisent les réactions colorées des oxydases.

Schönbein avait observé le bleuissement de la teinture de gaïac par des traces de sel de cuivre en présence d'acide cyanhydrique. Bourquelot et Bougault ont montré que le sulfate de cuivre seul donne la réaction dont la sensibilité atteint le 1/10.000

La teinture de gaïac constitue un réactif très sensible des sels de cuivre, et cette sensibilité est encore reculée si l'on chauffe le réactif à 60°. Ainsi une solution d'acide gaïaconique au 1/200 permet de déceler 1/80.000 de Cu à l'état de chlorure et 1/40.000 sous forme d'acétate.

Le lactate et le succinate de cuivre colorent l'acide gaïaconique mais non le tartrate et le citrate de cuivre. Le nucléinate de cuivre dissous dans le nucléinate de soude produit une réaction très intense.

Nous avons ainsi fait agir également l'hémolymphe de tourteaux, de l'araignée de mer et des crabes; le bleuissement de la teinture de gaïac est moins accusé qu'avec les sels minéraux et organiques. Du reste, la présence dans l'hémolymphe des crustacés, d'une oxydase (Abelous et Biarnès), rend l'interprétation de la réaction difficile.

Le mécanisme de ces réactions est facile à saisir : comme

dans le cas du manganèse, il y a hydrolyse du sel de cuivre avec formation d'oxyde cuivrique qui est l'agent actif de l'oxydation.

L'hydrolyse est d'autant plus facile que l'acide combiné du cuivre est plus faible. On conçoit ainsi l'action favorisante de HCN remarquée par Schönbein. D'autres acides faibles, cyanique, sulfocyanique, sulfhydrique, ferrocyanhydrique augmentent la sensibilité des sels de cuivre vis-à-vis du gaïac.

II. — *Les sels de cuivre présentent les caractères des peroxydases.*

Les sels de cuivre, qui facilitent la fixation de l'oxygène de l'air peuvent également intervenir comme agents d'oxydation indirecte en décomposant les peroxydes et plus particulièrement l'eau oxygénée en libérant de l'oxygène actif.

Nous avons constaté, en effet, qu'en présence de H^2O^2 les sels minéraux et organiques de cuivre agissent sur les réactifs des peroxydases (teinture de gaïac, réactif de Meyer, réactif de Thévenon.)

Ainsi une solution de sulfate de cuivre, trop diluée pour colorer la teinture de gaïac, produit la coloration bleue si on ajoute au mélange une goutte d'eau oxygénée, et la sensibilité de la réaction peut atteindre 1/100.000.

Les sels de cuivre, qui n'agissent pas directement sur le gaïacol donnent, avec cet éther phénolique, une coloration rouge, immédiate et intense en présence de H^2O^2. La sensibilité est voisine de 1/100.000.

L'action oxydante des sels de cuivre sur le réactif de Kastle-Meyer en présence de H^2O^2 a été étudiée par Thomas et Carpentier (1). Tous les sels de cuivre, sauf le tartrate, le citrate, le glycocholate, ne donnent pas la réaction. Le nucléinate de cuivre donne une réaction positive.

Les sels de cuivre en présence d'H^2O^2 colorent en bleu la solution alcoolique de pyramidon, mais la sensibilité de ce réactif aux sels de cuivre ne dépasse guère 1/10.000.

Les sels de cuivre agissent dans les mêmes conditions sur le carmin d'indigo, la benzidine en solution alcoolique.

Ces diverses réactions qui appartiennent aux peroxydases sont spécifiques des sels de cuivre.

Enfin, comme certaines peroxydases, les sels de cuivre acti-

(1) Thomas et Carpentier, *Bull. Soc. Chim. Biologique*, 1922, t. 4, p. 143.

vent la décomposition de l'iodure de potassium sous l'action d'H^2O^2.

Ces réactions tiennent à la formation d'un peroxyde de cuivre instable.

Nous avons préparé du peroxyde de cuivre par la méthode de Thénard (1) et aussi en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution de sulfate de cuivre ammonical (2). Ce peroxyde mis au contact des réactifs indiqués a donné les réactions que nous venons de rapporter.

III.— *Les sels d'urane peuvent jouer le rôle de ferments oxydo-réducteurs.*

Les oxydations biologiques peuvent aussi s'effectuer en l'absence d'oxygène. L'un de nous, en collaboration avec Abelous(3) a montré, en 1904, que l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les extraits d'organes s'effectue mieux dans le vide qu'à l'air libre, et qu'en même temps, ces extraits provoquent la réduction des nitrates en nitrites. Les deux phénomènes, oxydation et réduction, sont influencés de la même manière par la température, les causes empêchantes sont les mêmes. Abelous et Aloy ont donné à l'agent qui les produit la dénomination de ferment oxydo-réducteur.

L'action catalysante des sels d'uranium en présence de la lumière permet d'illustrer cette théorie de l'oxydo-réduction. L'acétate d'urane est sans action même à chaud sur le glucose et sur le bleu de méthylène, mais si on expose dans le vide à l'action de la lumière solaire une solution d'acétate d'urane à 1 0/0 additionnée de glucose (accepteur d'oxygène) et de bleu de méthylène (accepteur d'hydrogène), en quelques minutes le bleu de méthylène est décoloré et le glucose en partie oxydé.

Si maintenant on laisse entrer l'air et si on agite, le bleu de méthylène est recoloré. Une nouvelle exposition au soleil provoque la décoloration du bleu.

Tout se passe comme si la molécule d'eau était décomposée, les ions H^+ se portant sur le bleu de méthylène pour le réduire, et les ions OH^- produisant l'oxydation du glucose. L'énergie nécessaire à la réaction est empruntée à la lumière solaire.

Il était intéressant de rechercher si les phénols ne jouent pas

(1) Thénard, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1818, t. **9**, p. 55.
(2) Wurtz, *Dict. chimie*, t. **1**, 2e p., p. 1014.
(3) Abelous et Aloy, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1; 1904, t. **139**, p. 382.

le rôle d'antioxygène si bien mis en évidence par les expériences de M. Moureu (1).

Remarquons, tout d'abord, que les phénols très oxydables par l'oxygène libre ne peuvent servir d'accepteur d'oxygène vis-à-vis des sels d'urane. Quand on insole une solution d'acétate d'urane additionnée de bleu de méthylène et d'un phénol, la décoloration du bleu ne se produit pas; elle est très rapide au contraire en présence de nombreux accepteurs (alcools, aldéhydes, sucres). Les phénols empêchent en outre l'oxydation du glucose par les sels d'urane en présence de la lumière. L'addition d'hydroquinone au système acétate d'urane, bleu de méthylène et glucose empêche la réduction du bleu de méthylène. La seule différence avec les expériences de Moureu, c'est qu'il est nécessaire de faire intervenir une grande quantité de phénol. Néanmoins les phénols occupent dans les phénomènes d'oxydation une place particulière qu'il convenait de signaler.

En résumé :

La plupart des sels de cuivre peuvent jouer à la fois le rôle d'oxydase et de peroxydase;

Les sels d'urane sont capables de provoquer les réactions catalytiques des ferments oxydo-réducteurs.

N° 46. — Action des traces d'impuretés sur la synthèse photochimique du « phosgène », par M. J. CATHALA.

(10.3.1923.)

La réaction qui donne naissance au phosgène par l'union d'une molécule de chlore et d'une molécule d'oxyde de carbone, se prête remarquablement à une vérification expérimentale serrée des lois qui régissent l'équilibre chimique dans les systèmes gazeux. La zone de réversibilité de cette réaction a déjà été explorée par Bodenstein et Dunant (*Zeit. f. phys. ch.*, 1908, p. 437), qui ont montré que la dissociation du phosgène commence à 300° pour être complète vers 800°. Dans cette zone entièrement accessible à l'expérience, toutes les propriétés des trois substances sont facilement mesurables, et le frottement chimique très faible peut être vaincu par des catalyseurs nombreux et actifs.

De plus, cette réaction est catalysée par la lumière (Weigert, *Ann. der. Physik.*, 1907, p. 55) et les mesures de cinétique

(1) Moureu et Dufraisse, *C. R.*, 1922, 17 juillet, t. 175.

s'appliquent à un système homogène. Elles sont exemptes des incertitudes fréquemment dues à la « fatigue » des catalyseurs hétérogènes.

Dispositif expérimental.

Pour une étude complète de cette réaction, je me suis efforcé de réaliser un dispositif permettant de fixer, aussi étroitement que possible, les conditions expérimentales, afin que les variations de vitesse observées d'une expérience à l'autre ne proviennent uniquement que de la variation du facteur envisagé. La méthode employée est la suivante : du phosgène pur, contenu dans un voluménomètre, en est chassé à une vitesse constante par un écoulement de mercure. Il se dissocie complètement dans une ampoule en quartz chauffée au delà de 800°, se recombine sous l'action lumineuse d'une lampe à vapeur de mercure et l'analyse du mélange gazeux obtenu fait connaître le rendement de la réaction. Voici, succinctement décrites, les différentes parties de l'appareil.

Préparation du phosgène. — Le phosgène industriel dont je me sers, contient quelques impuretés (Cl^2 libre, $FeCl^3$) dont on peut le débarrasser par barbotage dans un long tube rempli de mercure, suivi d'une colonne à limaille de cuivre amalgamé (Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, p. 283). On le liquéfie et le conserve sous cette forme dans une ampoule à robinet. Ainsi purifié, il ne contient plus ni chlore libre ni impuretés peu volatiles.

Voluménomètre. — Le voluménomètre dans lequel se rend le phosgène vaporisé lentement, mesure un peu plus de 500 cc. Il est mis à l'abri des fluctuations de température brusques par une chemise d'eau. Un écoulement de mercure, provenant d'un vase à niveau constant, permet de le chasser avec une vitesse uniforme et mesurée par la durée de passage entre deux repères limitant un volume de 500 cc. Ce dispositif s'est montré parfaitement efficace pour obtenir des vitesses d'écoulement identiques dans des expériences successives. La manœuvre d'un robinet à trois voies, placé au haut du voluménomètre, permet l'entrée ou la sortie du phosgène.

Dissociation. — L'ampoule en quartz où se produit la dissociation est reliée au voluménomètre par un capillaire et un joint rodé. Elle est placée dans un four électrique et la température, mesurée à la sortie de l'ampoule, est de 850°. Toutes les précautions de refroidissement brusque ont été prises pour éviter une recombinaison partielle du mélange.

Synthèse. — Le mélange gazeux, revenu à la température ordinaire et dont la composition reste constante d'une expérience à l'autre, pénètre, toujours par des tubes capillaires, dans l'ampoule en quartz transparent jaugeant 9 cc., où il est soumis au rayonnement lumineux. Cette ampoule est soudée à l'intérieur d'un manchon en quartz formant chemise, dans laquelle on peut faire bouillir des liquides divers. Les variations de température, d'une expérience à l'autre, peuvent ainsi être éliminées.

Source lumineuse. — La source lumineuse est une lampe à arc de mercure, dans une atmosphère de néon, modèle H. George. Elle consomme environ 200 watts et donne un rayonnement lumineux très intense et très constant. La lampe placée au-dessus de l'ampoule à synthèse est entourée d'un réfrigérant pour éviter toute action thermique réciproque de l'un des deux appareils sur l'autre.

Analyse du mélange gazeux. — Par la manœuvre d'un robinet à trois voies, le mélange gazeux est conduit au bas d'une colonne verticale remplie de billes de verre, humectées constamment d'eau distillée qui s'écoule goutte à goutte au haut de la colonne. Cette eau dissout le chlore et le phosgène qui s'hydrolyse en acide chlorhydrique et carbonique. La solution est recueillie au bas de la colonne dans un vase contenant de l'iodure de potassium à 5 0/0. On titre par l'hyposulfite l'iode mis en liberté, et, après ébullition pour chasser CO^2, addition d'iodate de potassium, on titre l'iode libéré à nouveau en proportion équivalente à l'acide chlorhydrique existant. Les réactions analytiques sont les suivantes :

$$COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl$$

$$2HCl + \frac{1}{3}IO^3K + \frac{5}{3}KI = I^2 + 2KCl + H^2O$$

On obtient ainsi, d'une part, x cc. correspondant à la teneur en chlore libre et y cc. correspondant à la teneur en phosgène ou chlore combiné. Le rendement X que l'on mesure est défini par :

$$X = \frac{\text{chlore combiné}}{\text{chlore total}} = \frac{y}{x+y}$$

L'appareil comporte trois colonnes semblables. Les deux premières peuvent être mises alternativement en circuit par la manœuvre de leur robinet, pour faire un prélèvement analytique. La troisième colonne fonctionne pendant les intervalles de temps entre les prélèvements, de façon à éviter toute variation de pression dans le circuit gazeux.

Marche d'une expérience.

La description d'une expérience fera mieux saisir la marche de tout l'appareil et la précision que l'on peut attendre des mesures. Le voluménomètre une fois rempli, la lampe allumée à l'avance et le four à dissociation à 850°, on fait couler le mercure et l'on ouvre le robinet du voluménomètre. 50 cc. de phosgène s'écoulent avant le passage de mercure au 1er trait de jauge, instant auquel on déclanche un compteur à secondes. Après écoulement de 50 cc. environ, on met la 1re colonne absorbante en circuit et on y laisse pénétrer environ 50 cc. du mélange. Les instants d'ouverture et de fermeture du robinet sont notés pour mesurer la durée du prélèvement. C'est ensuite au tour de la colonne 2 d'entrer en action. Pendant ce temps, on rince la colonne 1 et change le vase à iodure de potassium. On peut ainsi faire 7 à 8 prélèvements analytiques. On note le passage du mercure en haut au deuxième trait de jauge du voluménomètre et il n'y a plus qu'à procéder aux titrages avant de recommencer. L'accord entre les valeurs expérimentales du rendement est largement suffisant pour qu'il puisse être question du rendement moyen d'une expérience et pour qu'on puisse comparer ces rendements d'une expérience à l'autre (Tableau I).

TABLEAU I. — *Expérience n° 15.*

Durée d'écoulement de 500 cc.... 29',47"
Durée moyenne d'irradiation.... 16",08
Température du four ..... 850-860°
Régime de la lampe ..... 59 volts ; 3,5 ampères
Rendement moyen..... 21,68

Date de prélèvement.	Durée du prélèvement en secondes.	Chlore libre en cc. x.	Chlore combiné en cc. y.	Chlore total en cc. $x + y$.	Rendement X.	Durée d'irradiation réelle T.
4'	124,6	28,30	7,80	36,10	21,60	15,53
7'	120 ?	28,05	7,20	33,25	21,65	»
10'	130 ?	28,65	7,85	36,50	21,50	»
14'2"	120,0	26,35	7,20	33,55	21,49	16,10
19'	126,6	27,25	7,35	34,60	21,24	16,46
22'	126,4	27,05	7,55	34,60	21,82	16,70
25'20"	128,0	25,90	7,50	33,40	22,45	17,24

Résultats expérimentaux.

Mes premières expériences m'ont fait apparaître, d'une expérience à l'autre, des variations considérables de rendement, variations irrégulières et sans causes apparentes. Une étude approfondie des diverses parties de l'appareil, de la source lumineuse en particulier, m'ont démontré qu'il ne pouvait être question ni d'une action catalytique du quartz activé par la lumière, ni de variations dans l'intensité lumineuse de la source. La cause devait donc être cherchée du côté du mélange gazeux. J'ai donc suivi la variation du rendement pour des débits constants, au fur et à mesure de la vaporisation d'une certaine masse de phosgène (35 gr. environ) liquéfié dans l'ampoule. L'on constate que le rendement s'accroît d'une expérience à l'autre et passe de 10 à 30 0/0 environ. Il y a donc, dans le phosgène, une impureté volatile dont la présence contrarie la réaction. A mesure que le phosgène s'évapore, il devient de plus en plus pur et le rendement s'élève pour retomber brusquement lorsque l'on part d'une nouvelle provision de phosgène préparé dans les mêmes conditions.

Je donne, dans le tableau II, une série d'expériences successives qui rendent particulièrement compte de cette anomalie. De l'expérience 11 à l'expérience 18, le rendement s'accroît, la teneur en impuretés diminuant. Avec une nouvelle provision de phosgène (expérience 19) le rendement retombe.

TABLEAU II.

N°s.	X moyen.	T moyen.	Observations.
11.....	10,47	15,98	
12.....	14,90	15,95	Les expériences de 11 à 16 ont été faites le même jour sans laisser la lampe s'éteindre.
13.....	16,51	15,93	
14.....	19,13	16,07	
15.....	21,68	16,08	
16.....	24,52	16,06	
17.....	28,53	16,06	Expériences faites le lendemain.
18.....	29,81	16,04	
19.....	10,07	16,00	Nouvelle provision de phosgène.
20.....	10,90	15,97	Prélèvement analytique avec résidu.
21.....	30,28	16,07	Evaporation du phosgène et prélèvement analytique sans résidu.
22.....	18,72	16,07	Introduction d'air 0cc,5.

Effectivement, le phosgène ainsi préparé laisse un résidu non absorbable par la potasse étendue. 500 cc. prélevés après l'expérience 20 ont laissé environ $0^{cc},5$ non absorbés et la faible importance de ce résidu ne m'a pas permis d'en faire l'analyse.

Après évaporation de la majeure partie du phosgène, le gaz plus pur ne laisse pas de résidu par absorption sur la potasse aqueuse, le rendement est alors de 30,28 (expérience 21). J'ai alors introduit dans le voluménomètre rempli à nouveau de phosgène pur, $0^{cc},5$ d'air environ et le rendement s'est abaissé à nouveau à 18,72 (expérience 22).

Le phosgène industriel contient donc une certaine quantité d'air dissous et le fait n'a rien de surprenant. Les expériences de l'école de Genève, sur les propriétés des gaz, ont nettement indiqué quelles précautions il faut prendre pour séparer les gaz liquéfiés des dernières traces d'air dissous.

L'action retardatrice de l'oxygène sur les réactions photochimiques et, en particulier, sur la formation du phosgène est connue depuis longtemps et a été bien étudiée, en particulier, par Chapman et ses collaborateurs (*Journ. of chem. Soc.*, 1909, t. **135**, p. 959; 1911, p. 1726) (Voir aussi Bodenstein, *Zeit. f. Phys. Ch.*, 1913, p. 297-329; *Rec. trav. chim. P.-B.*, 1922, p. 585). Mon dispositif expérimental avait été choisi, précisément, pour éviter cette perturbation. Au moment où le phosgène se dissocie, on a à 850°-1000° de l'oxyde de carbone en grand excès qui convertit en gaz carbonique les traces d'oxygène présentes.

C'est donc à ce gaz carbonique qu'il faut attribuer, dans mes expériences, l'action retardatrice observée. Le fait, à ma connaissance, n'avait pas été signalé jusqu'ici. Je me propose d'étudier quantitativement cette influence et de rechercher si elle obéit à une loi analogue à celle qui a été bien établie dans le cas de l'oxygène.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 47. — Etudes sur les argiles (III). Les argiles de Hammam-Meskoutine, par MM. O. BOUDOUARD et J. LEFRANC (1).

(15.3.1923).

Ces nouvelles matières premières, récemment jetées sur le marché sous le nom commercial de kaolin de Djebel-Debar, proviennent d'Algérie (département de Constantine); elle ont fait

(1) Voir ce recueil, 1922, t. **31**, p. 976 et 1145.

l'objet d'une note de MM. Granger et Brémond parue dans les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 175, p. 36, 1922 (1). Les résultats que nous avons obtenus en les étudiant sont assez différents de ceux qui ont été annoncés; aussi nous a-t-il semblé utile de les publier, quoique ces argiles n'aient pas été au début comprises dans notre programme d'études.

Grâce à l'obligeance de M. Sailly, nous avons eu à notre disposition, en grande quantité, deux échantillons que nous désignerons ainsi : M1 et M2 (novembre 1922).

M1. Argile n° 1 ou premier choix, après triage en vue d'exclure les parties colorées contenues principalement dans la partie supérieure du gisement. En masse, blanc-neige, onctueux et savonneux au toucher, rappelant le kaolin de Marsaguet. Cassure irrégulière ; se réduit facilement en poudre. Certains morceaux ont un aspect plus ou moins corné et présentent une certaine translucidité sur les bords. Ils ressemblent à l'halloysite par leurs caractères extérieurs. Donne avec l'eau une pâte courte, difficile à travailler, sans élasticité, gluante, collante aux mains (32,8 0/0 d'eau pour pâte normale). Odeur de moisi pendant le malaxage. Reste blanche, sans fendillement, à la dessiccation. Cuit en blanc (1100°). Happe à la longue (4).

M2. Argile brute n° 2, tout-venant du gisement. En masse blanc grisâtre, à cassure conchoïdale, plus pierreuse et plus dure que la précédente, dont elle présente les mêmes propriétés à la mise en pâte (30,55-31,13 0/0 d'eau pour pâte normale). Reste blanche, légèrement teintée en gris, sans fendillement, à la dessiccation. Cuit en blanc à 1100°. Happe à la longue (4).

M*x*. Argile provenant d'un échantillon commercial sans aucune désignation spéciale d'origine.

Employées seules ou mélangées à d'autres, les argiles de Hammam-Meskoutine ne sembleraient pas avoir donné complète satisfaction dans l'industrie, tant au moment du façonnage qu'après la cuisson.

Ces diverses argiles ont été analysées. Le tableau donné ci-contre indique les résultats obtenus ainsi que ceux de MM. Granger et Brémond.

M1 et M2 accusent des traces très faibles d'arsenic et d'étain qui sont difficilement dosables.

Le cobalt s'est révélé dans M 1 par sa coloration bleue caractéristique au moment de l'attaque alcaline. La matière argileuse ne

(1) La Céramique, t. 25, p. 287.

	Mx séchée à 100°.	M 1		M 2		Granger-Brémond		
		séchée à 100°.	naturelle.	séchée à 100°.	naturelle.	GB I échantillon moyen.	GB II mat. pulvérisée.	GB III mat. dure.
SiO^2	43,81	43,52	37,62	41,54	37,71	34,99	29,37	40,06
Al^2O^3	38,79	38,73	33,66	38,70	35,14	34,65	36,20	34,53
Fe^2O^3	0,65	0,49	0,43	0,61	0,51	0,22		»
CaO	0,83	0,54	0,51	1,72	1,56	0,55		»
MgO	»	traces	traces	traces	traces	0,04	6,00	»
K^2O	0,20	0,31	0,27	0,11	0,10	0,83		»
Na^2O	0,08	0,07	0,06	0,04	0,03	0,31		»
Perte au rouge	15,39	16,29	27,09	17,14	24,70	28,19	19,32 (eau)	24,13
SO^3	»	1,42	1,23	1,21	1,10	n. d.	10,10	0,57
Cl	»	0,03	0,02	0,04	0,03	»	»	»
H^2O totale (par différence)	»	14,84	»	15,89	»	»	»	»
H^2O jusqu'à 100° ou après séjour sur SO^4H^2	»	»	10,46	»	10,92	»	»	»
H^2O au-dessus de 100° (Par différence.)	»	»	15,38	»	12,65	»	»	»
	99,75	99,95	99,64	99,86	99,75	99,78	100,99	99,19

contient pas de titane et on n'a pas observé qualitativement la présence des fluorures.

La dessiccation sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant est une opération très longue; la terre semble très hygroscopique, et il faut faire les pesées très rapidement. L'anhydride sulfurique et le chlore ont été dosés après attaque de l'argile par fusion au carbonate de soude. Les quantités d'eau trouvées par exposition de la matière sur l'acide sulfurique et par chauffage à l'étuve à air chaud à 100° sont un peu différentes; il semble exister des hydrates de composition variable.

	M 1.	M 2.
Perte à 15° sur SO^4H^2	10,46	10,92
Perte à 100°.....	9,09	9,81

MM. Granger et Brémond indiquent dans leurs analyses 0,28 0/0 d'arsenic et des traces d'étain.

Les résultats donnés plus haut ont été rapportés, soit à la matière séchée à 100° à poids constant, soit à la matière naturelle. On sait combien sont variables les quantités d'eau contenues dans les diverses halloysites et combien il est difficile de déterminer exactement la nature de cette eau au point de vue de la constitution chimique de la matière initiale (1).

Action de la chaleur. — MM. Granger et Brémond ont signalé la présence d'une quantité importante d'anhydride sulfurique en soumettant les kaolins du Djebel-Debar à l'action de la chaleur.

Nous manquons de renseignements très précis sur le gisement d'Hammam-Meskoutine et sur les conditions de son exploitation. Il existe des sources chaudes dans la région et il a pu y avoir transport de terres sulfatées et chlorurées, ce qui expliquerait les traces d'acide sulfurique et de chlore trouvées, mais non les quantités notables d'acide sulfurique mentionnées par MM. Granger et Brémond. Nous avons appris incidemment qu'on avait parfois trouvé des rognons de sulfate de chaux dans certaines terres d'Hammam-Meskoutine. La présence d'alunite a également été signalée.

Quoi qu'il en soit, nous avons traité une quantité importante de kaolin M1 (un kgr.) par la chaleur de façon à recueillir les produits de distillation et à en faire l'analyse. Au cours de cette distillation, nous avons constaté une odeur *sui generis* qui rappelait très nettement les *odeurs dites de Paris.*

(1) Doelter, t. 2, p. 135 et 138
H. Le Chatelier, *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. 48, p. 116.

Après départ de l'eau, si on élève la température jusqu'à 1200°, et si on prolonge suffisamment la durée du chauffage, on voit apparaître une odeur piquante et suffocante d'anhydride sulfureux, ainsi que des vapeurs blanches solubles dans l'eau déjà condensée.

On sait que le sulfate d'alumine ne commence à se décomposer qu'à la température de 590° pour ne devenir importante qu'à 639° (1). Le phénomène de décomposition est donc très lent. Nous l'avons étudié en employant le chauffage au moyen d'un four à résistance électrique ; voici les variations de perte au rouge de la matière après chauffage graduel à diverses températures. La durée du chauffage était de 24 heures à chaque essai.

	p. 100.
Perte au feu totale de la matière initiale..	16.29
— après chauffage préalable à 415°.....	11.12
— — — — à 650.....	2.59
— — — — à 800.....	1.28
— — — — à 1000.....	0.29
— — — — à 1100.....	0.18
— — — — à 1200.....	0.06

On peut donc considérer que la décomposition complète a lieu pratiquement à la température de 1200°.

L'essai de distillation a été fait sur deux expériences successives et a donné les résultats suivants :

1° Volume distillé recueilli : 222 cc. Le dosage du chlore sur une partie aliquote du liquide conduit à une teneur de 0gr,038 de chlore pour 100 de matière primitive ; l'acide sulfurique y était décelé très nettement par son réactif habituel ;

2° Volume distillé recueilli : 234 cc. Le dosage du chlore sur une partie aliquote du liquide conduit à une teneur de 0,042 de chlore pour 100 de matière primitive. On y trouve également 0,20 0/0 de SO^3.

Action des acides. — Un épuisement à reflux à l'eau chaude et à l'eau acidulée nitrique (10 0/0) sur 3 gr. de matière a fait passer en solution dans ce dernier cas 18,14 0/0 de silice (très peu) et d'alumine. Dans les deux cas, on peut déceler des traces de chlorure.

Un essai d'attaque à l'acide chlorhydrique fait comparativement avec l'halloysite des Eyzies, a donné les résultats suivants :

(1) Table annuelle des constantes et données numériques, 1914, p. 355.

2 gr. de matière traités par 200 cc. d'eau et 20 cc. HCl pendant 6 heures au bain-marie.

		M 1	Halloysite des Eyzies
Soluble....	SiO^2.....	1,70	2,18
	Al^2O^3.....	27,52	14,04
Inattaqué		44,39	65,60
Eau et n. d.....		26,39	18,17

Les argiles de Hammam-Meskoutine sont notablement plus attaquables par les acides que les halloysites (27,52 Al^2O^3 au lieu de 14,05).

Formules stœchiométriques

correspondant aux analyses centésimales précédentes.

$$M\,x\ldots \left\{\begin{array}{l} 0{,}039\ CaO \\ 0{,}005\ K^2O \\ 0{,}003\ Na^2O \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ 0{,}010\ Fe^2O^3 \end{array}\right\rangle 1{,}913\ SiO^2 \quad 2{,}201\ H^2O$$

$$M\,1\ldots \left\{\begin{array}{l} 0{,}028\ CaO \\ 0{,}008\ K^2O \\ 0{,}003\ Na^2O \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ 0{,}008\ Fe^2O^3 \end{array}\right\rangle 1{,}903\ SiO^2 \left\{\begin{array}{l} 2{,}173\ H^2O \\ 0{,}047\ SO^3 \\ 0{,}003\ Cl \end{array}\right.$$

2,223 perte au feu

$$M\,2\ldots \left\{\begin{array}{l} 0{,}081\ CaO \\ 0{,}003\ K^2O \\ 0{,}0015\ Na^2O \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ 0{,}010\ Fe^2O^3 \end{array}\right\rangle 1{,}819\ SiO^2 \left\{\begin{array}{l} 2{,}331\ H^2O \\ 0{,}04\ SO^3 \\ 0{,}003\ Cl \end{array}\right.$$

2,374 perte au feu

$$GB\,I\ldots \left\{\begin{array}{l} 0{,}03\ CaO \\ 0{,}005\ MgO \\ 0{,}026\ K^2O \\ 0{,}015\ Na^2O \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ 0{,}004\ Fe^2O^3 \end{array}\right\rangle 1{,}707\ SiO^2 \quad 4{,}620\ H^2O$$

$$GB\,II.. \quad (\text{non calculé}) \quad Al^2O^3 \quad 1{,}372\ SiO^2 \left\langle\begin{array}{l} 3{,}029\ H^2O \\ 0{,}357\ SO^3 \end{array}\right.$$

$$GB\,III. \quad (\text{non calculé}) \quad Al^2O^3 \quad 1{,}968\ SiO^2 \left\langle\begin{array}{l} 3{,}971\ H^2O \\ 0{,}021\ SO^3 \end{array}\right.$$

En résumé, la matière argileuse dénommée *kaolin de Djebel-Debar* apparaît très complexe et ne saurait être considérée comme

appartenant à la famille des kaolins proprement dits. Non homogène, elle est notamment imprégnée de sulfates dont la présence expliquerait les accidents de fabrication qui ont été parfois signalés. Cette terre argileuse se rapprocherait plutôt des familles des halloysites et des allophanes.

N° 48. — Etudes sur les argiles (IV). Analyse mécanique, par MM. O. BOUDOUARD et J. LEFRANC (1).

(15.3.1923)

La lévigation a été conduite en employant l'appareil classique de Schultze dans les conditions suivantes.

Avec une vitesse d'écoulement de l'eau convenablement réglée, et n'utilisant généralement que de l'eau distillée, on a obtenu cinq dépôts de matière à grains de plus en plus fins, dont l'importance variait avec la nature de la terre essayée. La quantité d'eau nécessaire a atteint environ 40 litres pour les kaolins et argiles; elle était de 15 à 20 litres pour les halloysites. Chaque essai a porté sur 30 gr. de matière, et on a réuni les diverses quantités de

Résultats obtenus.

(Les dépôts ont été pesés après séchage préalable à l'étuve à 105-110°).

Désignation.	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	Observations.	Vitesse d'écoulemt de l'eau en cc. par minute.
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0		
A.....	3.4	32.8	43.0	10.7	10.1		72
B.....	2.0	9.7	33.1	40.2	15 0		72
C.....	»	»	»	»	94.35	n. d. dans les premiers fractionnements	72
D.....	20.0	4.5	31.5	2.5	41.5		60
E.....	24.0	9.0	6.5	2.5	58.0		60
G.....	16.0	8.0	3.5	21.5	51.0		100
H.....	83.0	7.0	5.0	1.5	3.5	fractionnement difficile, se met en grumeaux	72
I.....	66.7	2.6	4.0	1.4	25.0		60
M_1.....	86.4	2.5	7.3	0.6	3.1	id.	80
M_2.....	81.4	1.6	7.0	3.0	7.0	id.	80

(1) Voir ce recueil, 1922, t. 31, p. 976, 1145; 1923, t. 33, p. 581.

matière obtenues dans chacun des cinq fractionnements. Pour chaque essai, la matière argileuse était simplement délayée dans 50 à 100 cc. d'eau sans broyage préalable.

Le classement était considéré comme terminé lorsque dans chacun des vases intermédiaires, l'eau surnageant le dépôt était devenue claire. Dans les liquides tenant en suspension des produits extrêmement fins, il fut parfois nécessaire de faciliter la précipitation par addition d'une très petite quantité d'un électrolyte (acide acétique).

Ces divers fractionnements ont été étudiés comparativement quant à leur composition chimique et à l'action de la chaleur.

Nous n'avons analysé que les fractionnements qui ont donné une quantité suffisante de matière. Nous donnerons ultérieurement les résultats se rapportant à l'action de la chaleur

Les formules stœchiométriques ont été rapportées uniformément à une molécule d'alumine.

A. — *Ball Clay West Carclaze n° 8.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
A. Naturelle.....	12,63	46,20	38,89	0,81	»
A_2. 2e fraction. ..	12,51	46,40	37,92	0,77	0,45
A_3. 3e fraction....	12,65	46,53	38,73	0,47	0,36

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
A. Naturelle	»	1,47	0,46	»	100,46
A_2. 2e fraction....	»	1,47	traces	0,48	100,00
A_3. 3e fraction....	»	1,46	traces	»	100,20

Formules stœchiométriques.

A ..... 0,042 K^2O, 0,019 Na^2O > 1,000 Al^2O^3, 0,013 Fe^2O^3 > 2,020 SiO^2 1,843 H^2O

A_2..... 0,042 K^2O, 0,020 Na^2O > 1,000 Al^2O^3, 0,013 Fe^2O^3 > 2,073 SiO^2 1,873 H^2O

A_3..... 0,040 K^2O, 0,016 CaO > 1,000 Al^2O^3, 0,007 Fe^2O^3 > 2,035 SiO^2 1,854 H^2O

B. — *St Austell.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
B. Naturelle.....	12,53	47,27	38,71	0,33	0,14
B_3.....	12,22	46,83	37,35	1,85	0,36
B_4.....	17,70	46,49	37,73	1,63	0,54

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
B. Naturelle.....	traces	0,25	1,12	»	100,35
B_3.....	»	0,16	0,97	0,26	100,00
B_4.....	»	0,07	0,79	0,05	100,00

Formules stœchiométriques.

B..... 0,007 K^2O, 0,047 Na^2O, 0,006 CaO > 1,000 Al^2O^3, 0,005 Fe^2O^3 > 2,069 SiO^2 1,837 H^2O

B_3..... 0,004 K^2O, 0,042 Na^2O, 0,016 CaO > 1,000 Al^2O^3, 0,031 Fe^2O^3 > 2,124 SiO^2 1,857 H^2O

B_4..... 0,001 K^2O, 0,034 Na^2O, 0,024 CaO > 1,000 Al^2O^3, 0,027 Fe^2O^3 > 2,083 SiO^2 1,911 H^2O

C. — *Zettlitz.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
C. Naturelle.....	13,75	46,00	39,80	traces	traces
C_5.....	13,75	46,03	39,27	traces	traces

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
C. Naturelle.....	traces	0,70	traces	»	100,25
C_5.....	traces	0,62	»	0,33	100,00

Formule stœchiométrique.

C.....	0,019 K^2O	1,000 Al^2O^3	1,958 SiO^2	1,961 H^2O
C_5.....	0,015 K^2O	1,000 Al^2O^3	1,961 SiO^2	1,986 H^2O

D. — *Westerwald Capitan.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
D. Naturelle.....	7,03	61,15	28,92	0,88	traces
D_1. 1re fraction ...	6,13	69,77	20,20	1,29	0,41
D_3. 3e fraction....	7,32	62,26	25,88	0,85	0,70
D_5. 5e fraction....	8,38	57,96	29.20	1,11	0,18

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
D. Naturelle.....	»	2,45	0,37	»	100,80
D_1. 1re fraction ...	»	1,53	0,24	0,34	100,00
D_3. 3e fraction....	»	2,18	0,40	0,41	100,00
D_5. 5e fraction....	»	2,87	0,30	»	100,00

Formules stœchiométriques.

D.....	0,026 K^2O 0,006 Na^2O	1,000 Al^2O^3 0,019 Fe^2O^3	3,584 SiO^2	1,380 H^2O
D_1.....	0,082 K^2O 1,020 Na^2O 0,035 CaO	1,000 Al^2O^3 0,040 Fe^2O^3	5,828 SiO^2	1,715 H^2O
D_3.....	0,091 K^2O 0,026 Na^2O 0,049 CaO	1,000 Al^2O^3 0,021 Fe^2O^3	4,078 SiO^2	1,606 H^2O
D_5.....	0,106 K^2O 0,017 Na^2O 0,011 CaO	1,000 Al^2O^3 0,021 Fe^2O^3	3,363 SiO^2	1,629 H^2O

E. — *Marsaguet.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
E. Naturelle.....	11,23	47,51	35,78	0,60	0,40
E_1.....	10,49	48,85	34,21	1,20	0,68
E_5.....	11,64	47,76	36,83	0,51	0,57

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
E. Naturelle.....	traces	4,47	0,16	»	100,16
E_1.....	»	4,53	0,14	»	100,10
E_5.....	»	2,65	0,06	»	100,02

Formules stœchiométriques.

E ..... 0,135 K^2O, 0,071 Na^2O, 0,020 CaO — 1,000 Al^2O^3, 0,010 Fe^2O^3 — 2,251 SiO^2 — 1,782 H^2O

E_1..... 0,014 K^2O, 0,006 Na^3O, 0,036 CaO — 1,000 Al^2O^3, 0,022 Fe^2O^3 — 2,414 SiO^2 — 1,740 H^2O

E_5..... 0,077 K^2O, 0,002 Na^2O, 0,028 CaO — 1,000 Al^2O^3, 0,008 Fe^2O^2 — 2,197 SiO^2 — 1,794 H^2O

F. — *Poisvilliers.*

Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différ. à 100°.	Total.
7,23	71,02	19,78	0,98	0,41	traces	0,40	0,36	»	100,18

Formule stœchiométrique.

$$\left.\begin{array}{l}0{,}022\ K^2O\\ 0{,}030\ Na^2O\\ 0{,}038\ CaO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}1{,}000\ Al^2O^3\\ 0{,}031\ Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 6{,}085\ SiO^2\quad 2{,}075\ H^2O$$

G. — *Argile des Eyzies.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
G. Naturelle.....	12,54	50,50	35,77	0,43	traces
G_1.....	11,54	54,58	30,62	0,37	1,71
G_4.....	12,34	50,62	34,84	0,72	0,24
G_5.....	13,12	49,65	35,29	0,84	0,47

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
G. Naturelle.....	»	0,26	0,03	0,47	100,00
G_1.....	»	0,83	0,04	0,31	100,00
G_4.....	»	0,72	»	0,52	100,00
G_5.....	»	0,50	»	0,13	100,00

Formules stœchiométriques.

$$G\ .....\ \left.\begin{array}{l}0{,}007\ K^2O\\ 0{,}001\ Na^2O\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}1{,}000\ Al^2O^3\\ 0{,}009\ Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 2{,}387\ SiO^2\quad 1{,}990\ H^2O$$

$$G_1.....\ \left.\begin{array}{l}0{,}039\ K^2O\\ 0{,}002\ Na^2O\\ 0{,}101\ CaO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}1{,}000\ Al^2O^3\\ 0{,}008\ Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 3{,}020\ SiO^2\quad 2{,}144\ H^2O$$

$$G_4.....\ \left.\begin{array}{l}0{,}023\ K^2O\\ 0{,}012\ CaO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}1{,}000\ Al^2O^3\\ 0{,}013\ Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 2{,}463\ SiO^2\quad 2{,}011\ H^2O$$

$$G_5.....\ \left.\begin{array}{l}0{,}015\ K^2O\\ 0{,}024\ CaO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}1{,}000\ Al^2O^3\\ 0{,}015\ Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 2{,}384\ SiO^2\quad 2{,}111\ H^2O$$

H. — *Halloysite des Eyzies.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
H. Naturelle.....	14,58	46,26	39,17	0,31	0,06
H_1.....	16,98	43,98	38,32	0,27	0,57

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
H. Naturelle.....	»	0,04	0,07	»	100,49
H_1.....	»	0,07	0,08	»	100,27

Formules stœchiométriques.

H..... 0,001 K^2O, 0,003 Na^2O, 0,002 CaO ; 1,000 Al^2O^3, 0,005 Fe^2O^3 ; 2,001 SiO^2 2,113 H^2O

H_1..... 0,002 K^2O, 0,003 Na^2O, 0,026 CaO ; 1,000 Al^2O^3, 0,004 Fe^2O^2 ; 1,940 SiO^2 2,510 H^2O

I. — *Halloysite Coussac-Bonneval.*

	Perte au feu.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.
I. Naturelle.....	9,48	50,30	32,63	1,29	3,49
I_1.....	7,45	51,24	33,23	0,80	4,72

	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
I. Naturelle.....	»	2,09	1,02	»	100,30
I_1.....	»	2,23	0,88	»	100,55

Formules stœchiométriques.

I..... 0,069 K^2O, 0,052 Na^2O, 0,195 CaO ; 1,000 Al^2O^3, 0,025 Fe^2O^3 ; 2,613 SiO^2 1,650 H^2O

I_1..... 0,073 K^2O, 0,043 Na^2O, 0,023 CaO ; 1,000 Al^2O^3, 0,015 Fe^2O^3 ; 2,614 SiO^2 1,273 H^2O

M_1 et M_2. — *Hammam-Meskoutine.*

	Perte au feu totale.	H^2O à 15° sur SO^4H^2 ou à $t < 100$.	H^2O à $t > 100$.	Divers à $t > 100$.
M_1. Naturelle.....	27,09	10,46	15,38	1,25
M_1. Séchée à 100° :				
1re fraction.....	16,43	15,03		1,39
5e fraction.....	18,27	15,57		2,70
M_2. Naturelle.....	24,70	10,92	12,65	1,13
M_2. Séchée à 100° :				
1re fraction.....	17,14	15,90		1,24
5e fraction.....	20,41	15,99		4,42

	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.	MgO.
M_1. Naturelle.....	37,62	33,66	0,43	0,51	»
M_1. Séchée à 100° :					
1re fraction.....	43,33	39,97	»	0,22	»
5e fraction.....	42,33	38,56	»	0,74	»
M_2. Naturelle.....	37,71	35,14	0,51	1,56	»
M_2. Séchée à 100° :					
1re fraction.....	42,43	39,85	0,23	0,10	»
5e fraction.....	37,26	40,72	»	1,64	»

	K^2O.	Na^2O.	Différence à 100°.	Total.
M_1. Naturelle.....	0,27	0,06	0,36	100,00
M_1. Séchée à 100° :				
1re fraction.....	n. d.		0,06	100,00
5e fraction.....	n. d.		0,10	100,00
M_2. Naturelle.....	0,10	0,03	0,25	100,00
M_2. Séchée à 100° :				
1re fraction.....	n. d.		0,25	100,00
5e fraction.....	n. d.		»	100,03

Formules stœchiométriques.

M_1. Naturelle	0,008 K^2O 0,003 Na^2O 0,028 CaO	1,000 Al^2O^3 0,008 Fe^2O^3	1,903 SiO^2	3,650 H^2O 0,047 SO^3 0,002 Cl
M_1. Séchée à 110°.	id.	id.	id.	2,173 H^2O 0,047 SO^3 0,003 Cl
M_1. 1re fraction...	n. d.	1,000 Al^2O^3	1,837 SiO^2	2,135 H^2O 0,040 SO^3
M_1. 5e fraction....	n. d.	1,000 Al^2O^3	1,870 SiO^2	2,305 H^2O 0,100 SO^3
M_2. Naturelle	0,003 K^2O 0,002 Na^2O 0,081 CaO	1,000 Al^2O^3 0,010 Fe^2O^3	1,819 SiO^2	3,455 H^2O 0,040 SO^3 0,003 Cl
M_2. Séchée à 110°.	id.	id.	id.	2,331 H^2O 0,040 SO^3 0,003 Cl
M_2. 1re fraction...	n. d.	1,000 Al^2O^3	1,804 SiO^2	2,264 H^2O 0,039 SO^3
M_2. 5e fraction....	n. d.	1,000 Al^2O^3	1,555 SiO^2	2,229 H^2O 0,138 SO^3

On a parfois trouvé quelques légères anomalies en ce qui concerne les teneurs en chaux de la matière initiale et des divers fractionnements. Elles peuvent être dues à l'emploi par inadvertance de l'eau ordinaire au lieu de l'eau distillée généralement employée, tant au cours de l'opération de lévigation elle-même qu'au moment de rassemblement des divers fractionnements. L'eau ordinaire distribuée en ville peut contenir environ $0^{gr},12$ de chaux par litre.

Ces variations n'influent d'ailleurs en rien sur les conclusions générales qu'on peut résumer comme suit.

Conclusions.

L'examen des résultats obtenus, tant au point de vue du classement que de l'analyse chimique des diverses fractions, fait ressortir l'utilité de l'analyse mécanique lorsqu'on veut établir des qualités différentes d'une même matière première ; il justifie la réputation qu'ont certains produits et montre tout l'intérêt pratique des procédés de lévigation. L'exploitation rationnelle et méthodique des carrières serait à souhaiter, et ainsi disparaîtraient des appellations fondées sur la couleur ou toute autre propriété extérieure sans aucun rapport avec les qualités céramiques, comme ont disparu de l'industrie sidérurgique et de l'industrie du ciment des désignations anciennes, des noms de guerre, pour faire place à des définitions à base scientifique.

La reproduction de produits fabriqués toujours semblables à eux-mêmes, la suppression des accidents de fabrication qui sont si néfastes dans la détermination des prix de revient, seraient les conséquences immédiates d'une telle réforme dans l'industrie et le commerce des matières premières.

1° *Ball Clay* : sensiblement homogène au point de vue chimique ; les deuxième et troisième fractions forment les 75 centièmes de la matière ;

2° *St-Austell* : sensiblement homogène au point de vue chimique ; les troisième et quatrième fractions forment les 75 centièmes de la matière ;

3° *Zettlitz* : homogénéité pratiquement parfaite ;

4° *Westerwald* : manque d'homogénéité et variations de composition chimique, en ce qui concerne les teneurs en silice et en alumine ;

5° *Marsaguet* : la fraction 5 correspond à plus de 50 0/0 de la matière initiale et est légèrement plus alumineuse ;

6° *Les Eyzies* : sensiblement homogène au point de vue chimique ; les quatrième et cinquième fractions forment les 75 centièmes de la matière ;

7° *Halloysites* : produits très complexes et très siliceux suivant l'origine ;

8° *Hammam-Meskoutine* : il n'y a pas de séparation proprement dite. La presque totalité reste dans le premier fractionnement. Les

compositions chimiques sont très différentes. Ces argiles sont des mélanges très hétérogènes, d'un emploi difficile dans la pratique.

Cette classification des produits étudiés au cours de ce travail s'accorde avec celle qui est adoptée par les praticiens dans la fabrication de la porcelaine ; elle est une nouvelle preuve des services que peut rendre l'application des méthodes scientifiques à la technique industrielle.

N° 49. — Préparation des sulfures métalliques par double décomposition. — Application au sulfure cuivreux; par Mlle Germaine MARCHAL.

(3.3.1923.)

On a signalé depuis longtemps la substitution de métaux dans les sulfures métalliques, c'est ainsi que le remplacement de l'antimoine par le fer dans la stibine est employé pour la préparation industrielle de l'antimoine. Ces substitutions peuvent être appliquées à la production de certains sulfures métalliques.

J'ai envisagé les deux réactions suivantes :

1) $$Sb^2S^3 + 6Cu = 3Cu^2S + 2Sb + 26^{cal},4$$

2) $$ZnS + 2Cu = Cu^2S + Zn - 22^{cal},7$$

et étudié les conditions de leur réalisation en vue de l'obtention du sulfure cuivreux. La première substitution, déjà connue, donne lieu à un dégagement de chaleur, elle ne doit donc pas présenter de difficultés; la deuxième, assez fortement endothermique, a des chances de pouvoir être réalisée à une température convenable, si l'on tient compte de la volatilité relative du zinc par rapport à celle des autres corps (1).

I. — *Préparation du sulfure cuivreux à partir du sulfure d'antimoine et du cuivre.* — Le sulfure d'antimoine employé était un fragment pulvérisé d'un cristal naturel de stibine du Japon très pur; le métal était du cuivre porphyrisé, bien lavé au toluène, puis séché. On mélange intimement ces deux corps dans les proportions indiquées par la réaction, on chauffe le mélange dans une nacelle de porcelaine placée elle-même dans un tube de verre d'Iéna facilitant l'observation des produits condensés, situé dans un tube de porcelaine vernissé intérieurement, fermé à une extré-

(1) C. Matignon, La loi de volatilité dans les réactions chimiques, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1536.

mité et communiquant de l'autre avec une trompe à mercure permettant de faire le vide avant l'expérience. On chauffe à une température mesurée par une pince thermo-électrique, et on suit la réaction en mesurant la variation de poids à des époques déterminées. La diminution de poids théorique correspondant à cette réaction est de 33,5 0/0.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Nos des expériences.	Poids du mélange.	Durée de chauffe.	Température C.	Diminution de poids p. 100.
1.....	1gr,1959	2h30	480-500°	0.7
		+ 8	700°	34.4
		+ 4,30	600-700°	34.5
		+ 7	700°	34.5
2.....	1gr,0464	7h	560°	30.9
		+ 4	700	34.6

Sur les parois du tube dans lequel se trouve la nacelle, on voit des cristaux gris argent très brillants ; au microscope, et même à la loupe, on distingue que ce sont des octaèdres rhomboédriques : c'est de l'antimoine sublimé. Extérieurement à cette région se trouve un anneau noir gris, correspondant à un peu de sulfure d'antimoine sublimé ; c'est ce qui explique que la perte de poids expérimentale 34.5, soit un peu supérieure à la perte théorique 33.5.

On peut penser que la réaction de substitution du cuivre à l'antimoine est relativement rapide, et que le temps nécessaire à l'obtention de la perte du poids de 34 0/0 correspond simplement à la distillation de l'antimoine : en effet, en chauffant dans le vide à diverses températures du sulfure d'antimoine pulvérisé provenant du même cristal de stibine, on a obtenu les résultats suivants :

Nos des Expériences.	Poids de Sb^2S^3.	Durée de chauffe.	Température C.	Perte de poids p. 100.	Perte par heure p. 100.
1	0gr,7775	11h	500°	37	3
		+ 9	700	100	—
2	0gr,9981	4h	560°	70.8	17.7
3	1gr,2866	1h	1000°	100	—

En même temps que la sublimation, intervenait d'ailleurs une décomposition de Sb^2S^3, comme le manifestait un anneau de soufre à l'intérieur du tube. Si la réaction de substitution du cuivre à l'antimoine était lente, la perte de poids totale aurait été bien supérieure à la perte de poids calculée.

Le produit restant dans la nacelle dans les expériences de substitution du cuivre à l'antimoine est gris noir et fournit à l'analyse (fusion au mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse) la composition suivante :

			Composition théorique pour Cu^2S.
Cu 0/0.....	79.7	79.5	79.8
S 0/0.....	20.6	20.8	20.2

Si l'on recommence l'expérience en employant les proportions de cuivre et de stibine pour produire la réaction :

$$3Cu + Sb^2S^3 = 3CuS + 2Sb$$

qui correspond à une absorption de chaleur de $4^{cal},5$, et qu'on opère dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on obtient les résultats suivants :

Nos des expériences.	Poids du mélange.	Durée de chauffe.	Température C.	Diminution de poids p. 100.
1.....	$1^{gr},8579$	5^h 3/4	500°	2.02
		+ 7	600	20.21
		+ 6	—	27.17
		+ 8	—	28.53
		+ 5	—	29.85
		+ 14	—	33,10
		+ 27	—	37.63
2.....	$1^{gr},0812$	7^h	710°	55.30
		+ 7	—	55.33
3.....	$1^{gr},7953$	7^h	580°	27.21
4.....	$1^{gr},4412$	7^h	520°	7,25
		+ 8	530	23.03
		+ 8	530	26.38
		+ 6,30	530	26.85

La perte de poids correspondant au départ de 2Sb serait de 45.64 0/0 : ce n'est donc pas cette réaction qui parait s'être

produite. Dans l'expérience **1**, après les six premières heures de chauffe à 500°, il y a quelques petits cristaux d'antimoine sublimé dans le tube de verre et sur la nacelle, et le produit de la nacelle est gris. Après les 7 heures de chauffe à 600°, le produit de la nacelle est fondu et gris, tandis qu'il s'est sublimé de l'antimoine et du sulfure d'antimoine. L'aspect est à peu près analogue au bout des 6 nouvelles heures de chauffe, puis ensuite, on ne trouve plus d'antimoine sublimé, il n'y a que des anneaux produits par la sublimation de Sb^2S^3. Au bout de 27 heures de chauffe, le produit reste gris noir et formé d'un enchevêtrement de cristaux d'un corps fondu ayant cristallisé par refroidissement. La réaction qui s'est passée est la suivante :

$$3Cu + Sb^2S^3 = \left[\frac{3}{2} Cu^2S + \frac{1}{2} Sb^2S^3\right] + Sb$$

Il s'est toujours formé du sulfure cuivreux qui s'est additionné au sulfure d'antimoine en donnant le composé $Sb^2S^3.3Cu^2S$ qui fond à 570-569° (1). La perte de poids causée par le départ de Sb, correspond à 23.2 0/0, elle s'est terminée pendant les 6 nouvelles heures de chauffe à 600° de l'expérience **1**; après, on ne trouve plus de nouvelle sublimation d'antimoine, mais simplement des anneaux de Sb^2S^3 provenant de la décomposition progressive, mais très lente dans le vide à cette température, du composé double. Ce composé double se décompose d'ailleurs déjà à sa température de fusion (2) et l'expérience **3** témoigne de sa décomposition à 580°. Pour l'obtenir, il faut donc opérer au-dessous de sa température de fusion, mais tout de même à une température suffisante pour la sublimation assez rapide de l'antimoine, comme le montre l'expérience **4**, dans laquelle la perte de poids est supérieure à la perte de poids théorique, par suite d'une volatilisation d'un peu de Sb^2S^3 pendant la réaction de substitution. En élevant la température, on augmentera la vitesse de décomposition du composé double et on aboutira au sulfure cuivreux par la volatilisation de $1/2\ Sb^2S^3 + Sb$; la perte de poids calculée correspondant à cette sublimation est de 54.73 0/0 : c'est ce qui a été réalisé dans l'expérience **2**, la différence provenant toujours d'une perte initiale d'un peu de Sb^2S^3 par sublimation. En effet, l'analyse du produit

(1) Péladon, *C. R.*, 1905, t. **156**, p. 705. — Masumi Chikashige et Yoshindo Yamauchi, *Mem. Coll. Sc. Kyoto*, 1916, t. **1**, p. 341. — W. Guertler et Karl Leo Meissner, *Metall. u. Erz*, 1921, t. **18**, p. 410.

(2) Masumi Chikashige et Yoshindo Yamauchi, *Mem. Coll. Sc. Sc., Kyoto*, 1916, t. **1**, p. 346.

gris restant dans la nacelle après cette expérience, a donné le résultat suivant :

		Composition théorique pour Cu^2S.
Cu 0/0.....	79.28	79.8
S 0/0.....	20.59	20.2

On aboutit donc toujours au sulfure cuivreux et il est impossible d'obtenir le sulfure cuivrique par cette méthode.

II. — *Préparation du sulfure cuivreux à partir du sulfure de zinc et du cuivre.* — Le dispositif employé pour l'étude de la réaction :

$$ZnS + 2Cu = Cu^2S + Zn - 22^{cal},7$$

est le même que précédemment en supprimant le tube de verre d'Iéna par suite de la nécessité d'opérer à température plus élevée. La perte de poids théorique correspondant au départ de Zn dans cette réaction est de 29.1 0/0. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Nos des expériences.	Poids du mélange.	Durée de chauffe.	Température C.	Diminution de poids p. 100.
1.....	1gr,3507	6h + 7	1010° —	27.8 28.1
2.....	1gr,6072	6h	960°	27.3
3.....	1gr,4458	6h	950°	26.1
4.....	1gr,4687	6h	960°	31.1

Le cuivre employé était le même que celui utilisé dans les substitutions avec le sulfure d'antimoine. Les trois premières expériences furent faites en partant d'une blende cristallisée de Rodna, noirâtre, qui contenait pas mal de fer; il y avait donc un excès de cuivre que l'on retrouvait sous forme de petits grains rouges de cuivre cristallisé à la surface du sulfure cuivreux gris noir. Aux deux extrémités du tube se trouvait le zinc distillé, formant une lamelle contre les parois, que l'on pouvait détacher très facilement. Pour l'expérience 4, j'ai employé un sulfure de zinc obtenu synthétiquement de la façon suivante : j'ai mélangé dans un creuset de terre, en proportions théoriques, de la poudre de zinc et de la fleur de soufre préalablement bien desséchées, et provoqué la combinaison en introduisant dans le mélange une

tige de fer chauffée au rouge ; on ferme le creuset aussitôt après pour éviter toute oxydation. Cette blende artificielle ainsi obtenue était légèrement jaunâtre ; à la surface il restait un peu de zinc non transformé que l'on enlève; elle donnait à l'analyse la composition suivante :

			Composition théorique pour ZnS.
Zn 0/0	68.7	68.3	67.1
S 0/0	31.7	31.9	32.9

Après l'expérience 4, le produit restant dans la nacelle avait l'aspect gris foncé de Cu^2S et la composition suivante :

		Composition théorique pour Cu^2S.
Cu 0/0	80.3	79.8
S 0/0	19.2	20.1

La blende artificielle contenant un excès de zinc, ce zinc a distillé en même temps que celui provenant de la réaction de substitution, et l'excès de cuivre se retrouve avec le produit final de la réaction.

N° 50. — Sur les alcoylglycérines. I. Préparation des vinylalcoylcarbinols, par M. Raymond DELABY.

(13.2.1923.)

La glycérine proprement dite a suscité de nombreux et importants travaux : il n'en est pas de même des triols homologues dont l'histoire est fort incomplète. Cela tient évidemment à ce que la glycérine est un produit courant de la grande industrie, tandis que ses homologues n'ont pu être obtenus jusqu'ici qu'au prix de manipulations de laboratoire longues et dispendieuses ; le nombre en est d'ailleurs très restreint. On connaît, en série acyclique, comme homologues à fonctions alcooliques contiguës : la méthylglycérine, $CH^3.CHOH.CHOH.CH^2OH$ et l'éthylglycérine $C^2H^5.CHOH.CHOH.CH^2OH$. Il existe encore quelques autres triols, mais les groupements fonctionnels alcool n'y sont pas voisins les uns des autres ; à mon avis, ils ne peuvent être considérés comme de véritables homologues de la glycérine : la contiguïté des fonctions implique en effet des réactions que l'on ne retrouverait pas dans des homologues quelconques.

Le présent travail a eu pour but d'élargir le champ de nos connaissances sur les homologues immédiats de formule générale $R.CHOH.CHOH.CH^2OH$. La voie que j'ai suivie, appliquée aux

quatre premiers termes de la série, nécessite encore plusieurs opérations successives; elle présente cependant des avantages incontestables sur les modes de formation proposés jusqu'ici, entre autres, un rendement moyen de 60 0/0 de la quantité théorique à partir des vinylalcoylcarbinols qui servent de matière première.

La méthode consiste à condenser les composés organomagnésiens avec l'acroléine devenue si accessible à la suite des travaux de M. Moureu et de ses élèves (1), ce qui conduit aux alcools secondaires non saturés de la forme $R.CHOH.CH=CH^2$. Par fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, on passe aisément aux dibromhydrines des alcoylglyoérines. Ces dernières s'obtiennent alors en transformant intermédiairement les dibromhydrines en diacétines, que l'on hydrolyse en milieu aqueux et sous pression ou, plus simplement, que l'on alcoolyse par l'alcool méthylique.

Le schéma suivant rend compte de ces différents stades :

$$CH^2=CH\text{-}CHO \xrightarrow{RMgX} CH^2=CH\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$\xrightarrow{Br^2} CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$\xrightarrow{CH^3\text{-}CO^2K} CH^2(O.CO.CH^3)\text{-}CH(O.CO.CH^3)\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$\xrightarrow{H^2O} CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R$$

Ce mémoire comprend le premier temps de cette synthèse, la préparation des vinylalcoylcarbinols, composés également peu connus, et, en outre, l'étude de leurs propriétés principales.

A. Vinylalcoylcarbinols.

Le vinylméthylcarbinol a déjà été obtenu par Wohl et Losanitsch (2), par condensation vers 0°, d'un excès d'acroléine (1 mol,2) avec 1 mol. d'iodure de méthyle-magnésium.

Trois auteurs ont préparé le vinyléthylcarbinol : Wagner (3) condensa l'acroléine avec le zinc éthyle ; plus tard, Kohler (4)

(1) Ch. Moureu, A. Lepape, Ch. Dufraisse et P. Robin, *C. R.*, t. 169, 1919, p. 621, 705, 885, 1068, etc.

(2) A. Wohl et M. S. Losanitsch, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3621.

(3) E. Wagner, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1884, t. 16, p. 319; *Bull.* (2), 1884, t. 42, p. 330.

(4) E. P. Kohler, *Am. chem. Journ.*, 1907, t. 38, p. 525.

utilisa le bromure d'éthyle-magnésium dans la proportion de $1^{mol},8$ de ce composé pour 1 mol. d'acroléine (Rendement 80 0/0 en alcool bouillant entre 114° et 116°.) et signala le premier la présence d'un résidu coloré qui serait « probablement un produit de polymérisation de l'alcool, car il perd de l'eau par distillation ». Enfin, M. Lespieau (1) a répété l'expérience précédente, mais « avec des rendements pas très élevés ».

J'ai utilisé la voie suivie par Wohl et Losanitsch d'une part, par Kohler et Lespieau d'autre part.

L'acroléine employée à la condensation était chaque fois fraîchement distillée : on recevait la fraction bouillant entre 52 et 54° dans un récipient bien sec renfermant 1 gr. de pyrogallol pour 1000 d'acroléine distillée, ce qui d'après les travaux de MM. Moureu et Dulraisse suffit à la conserver inaltérée (2).

En ce qui concerne les proportions respectives de magnésium et d'acroléine à mettre en œuvre pour obtenir le rendement le plus élevé en vinylalcoylcarbinol, j'ai effectué plusieurs expériences résumées dans le tableau suivant : ces condensations furent faites avec le bromure d'éthyle-magnésium, et les quantités de magnésium et d'acroléine sont rapportées à 100 gr. de vinyléthylcarbinol obtenu :

	Magnésium.	Acroléine.	Rendement par rapport à l'acroléine.
I.	92 gr. (corresp. à $1^{mol},85$ d'organomagnésien).	115 gr. (1 mol.)	57.4 0/0
II.	78 gr. ($1^{mol},2$).....	150 gr. (1 mol.)	43.4
III.	60 gr. (1 mol.).....	140 gr. (1 mol.)	45.8
IV.	89 gr. (1 mol.).....	248 gr. ($1^{mol},2$)	26.0

Ce tableau montre clairement (le rendement de l'expérience II effectuée une seule fois étant supposé par défaut) que l'utilisation de l'acroléine est d'autant meilleure que la quantité de composé organomagnésien introduite en réaction est plus élevée. Du point de vue économique cependant, il importe d'observer qu'entre les condensations effectuées suivant I et III, il y a une différence de 25 gr. d'acroléine dans un sens et de 32 gr. de magnésium en sens contraire; or, à cette quantité de métal correspond 145 gr. de

(1) R. Lespieau, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 880.

(2) J. Baudrenghien a tout récemment préparé le vinylméthylcarbinol (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1922, t. **31**, p. 160) et le rendement s'élève à 52 0/0 quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone (1 gr. par molécule) ; il n'est que de 25.0/0 environ avec l'acroléine non stabilisée.

bromure d'éthyle dans la préparation de l'organomagnésien, sans compter une plus forte proportion d'éther anhydre.

Pratiquement, pour préparer les grandes quantités de vinyléthylcarbinol qui turent nécessaires au cours de ce travail, j'ai condensé les composants *molécule à molécule* et dépassé largement dans les dernières opérations le rendement indiqué.

Mais pour arriver à de bons résultats, il est indispensable de tenir compte des remarques suivantes :

1° Surtout pour les deux premiers termes de la série, la réaction est fortement exothermique : plus la condensation est effectuée à basse température, plus le rendement est élevé; un refroidissement insuffisant conduit à des produits indistillables à la pression ordinaire. L'opération a été conduite dans un mélange de glace et de sel; l'addition d'acroléine en solution dans au moins deux fois son volume d'éther anhydre a été faite très lentement, surtout au début; enfin pour assurer un refroidissement uniforme de toute la masse, on agite mécaniquement le magnésien pendant toute la durée de la condensation.

Kohler accuse pour l'expérience I, un rendement de 80 0/0 que je n'ai jamais atteint : il est vrai que l'acroléine qu'il employait avait été préparée par déshydratation de la glycérine au moyen de l'anhydride borique et le produit que j'ai utilisé par déshydratation au bisulfate ; mais, comme les impuretés acides de l'acroléine ont été éliminées par agitation avec du bicarbonate de sodium, impuretés qui seraient également nocives pour le vinylalcoylcarbinol formé, comme nous le verrons dans la remarque suivante, il faut sans doute rapporter cet insuccès à un refroidissement insuffisamment énergique des produits en réaction. La répétition de l'expérience de Kohler a d'ailleurs été effectuée tout au début de ces recherches. J'ajoute cependant que M. Lespieau n'a guère été plus heureux ;

2° La décomposition du complexe est effectuée dans la glace, 24 heures après la condensation, d'abord avec la quantité théorique d'eau, et l'on termine par l'addition de la proportion d'acide nécessaire à la salification de la magnésie. La solution éthérée décantée est lavée à l'eau, puis à la soude très diluée, puis de nouveau à l'eau; si l'on n'élimine pas toute trace d'acide, la solution éthérée brunit fortement dans l'espace de quelques heures, et il y a production plus abondante d'un produit indistillable à la pression atmosphérique, au détriment du rendement en alcool. C'est pour cette raison sans doute que Wohl et Losanitsch dissolvaient la magnésie dans le chlorhydrate d'ammoniaque ;

3° La solution éthérée est séchée au sulfate de sodium anhydre et l'on procède à l'élimination du solvant. Cette distillation doit être effectuée au moyen d'un rectificateur très efficace ; j'ai utilisé à cet effet une colonne Lebel à 5 éléments au moins. Dans une des premières expériences, où l'éther avait été éliminé sans précautions spéciales, il était resté 59 gr. de vinyléthylcarbinol ; par une nouvelle rectification du distillat au moyen d'une colonne, on a retrouvé 28 gr. de l'alcool, correspondant donc à un entraînement de près de 50 0/0 de la quantité recueillie primitivement ;

4° Il est préférable de rectifier une première fois dans le vide le produit de la réaction. A côté de l'alcool non saturé attendu, il se forme en effet dans tous les cas des produits visqueux distillant dans un vide d'une dizaine de millimètres à peu près à la même température que l'alcool à la pression ordinaire ; or, la distillation du produit brut à la pression ordinaire s'accompagne vers la fin de déshydratation de ces fractions à point d'ébullition élevé.

La fraction recueillie dans un récipient bien refroidi est soumise à une seconde rectification qui peut alors être faite à la pression atmosphérique. Il est même bon de la sécher au préalable sur un peu de baryte anhydre, car les alcools retiennent énergiquement de l'eau. Wohl et Losanitsch l'ont observé pour le vinylméthylcarbinol ; récemment M. Baudrenghien, étudiant la courbe de viscosité des mélanges d'eau et de ce même alcool a établi l'existence d'un hydrate à 4 H^2O. MM. Locquin et Sung Wouseng (1) signalent le même phénomène chez les dialcylvinylcarbinols.

Les opérations étant ainsi conduites, les rendements suivants peuvent être atteints :

Vinylméthylcarbinol....	29 0/0	Eb. 94-96°
Vinyléthylcarbinol.....	48 à 50	114-118°
Vinylpropylcarbinol	40.7	133-134
Vinylbutylcarbinol.....	35	153-156

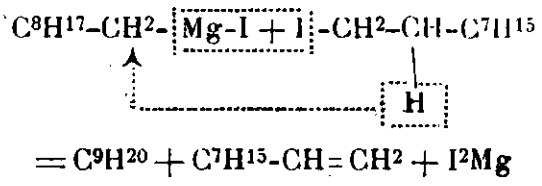
Essai de préparation du vinylnonylcarbinol.

Il était intéressant de montrer à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organomagnésiens. J'ai essayé, dans ce but, de condenser l'acroléine avec l'iodure de nonylmagnésium : l'opération présente bien les apparences normales, mais l'on ne parvient à isoler que des traces de vinylnonylcarbinol caractérisé par l'analyse de son dibromure. Trois car-

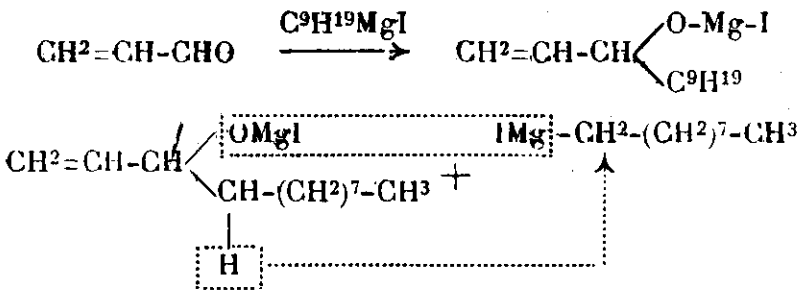
(1) R. Locquin et Sung Wouseng, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1552.

bures prennent naissance en proportions notables dans cette réaction : le nonane, le nonène-1 et l'octadécane.

Le nonane peut se produire dans l'action de l'eau sur l'iodure de nonyle-magnésium n'ayant pas réagi sur l'acroléine. Il peut également s'en former en même temps que du nonène dans la préparation même de l'organomagnésien (1), en supposant qu'une molécule de magnésien déjà constituée réagisse sur une molécule d'iodure de nonyle de la manière suivante :

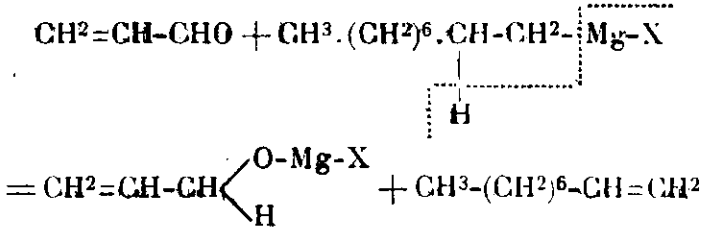


Un troisième mode de formation consiste à imaginer que sur le produit de condensation normal de la réaction, une nouvelle molécule de magnésien intervenant, il y a production de nonane et séparation d'iodure de magnésium et de magnésie.



La formation concomitante du dodécadiène-1.3 n'a pu être mise en évidence.

Quant au nonène, outre la première interprétation donnée, on peut imaginer dans la condensation le second mécanisme suivant : coupure du magnésien suivant la ligne en pointillé, fixation de — MgX sur l'oxygène aldéhydique à la manière ordinaire et d'un atome d'hydrogène au lieu du radical nonyle sur le carbone voisin :



(1) Voir J. Lebaude, *Ann. chim.* (9), 1921, t. 16, p. 360.

Il se formerait en même temps de l'alcool allylique : ce composé n'a pas été identifié, le produit de la réaction ayant été rectifié sous 10 mm., la petite quantité ayant pu prendre naissance a été entraînée dans la trompe.

Enfin, on devait s'attendre à la formation importante d'octadécane issu de l'action du magnésium sur deux molécules d'iodure de nonyle.

Il n'est donc pratiquement guère possible par la méthode proposée d'obtenir l'alcoylglycérine à douze atomes de carbone.

Détails expérimentaux.

1° *Vinylméthylcarbinol, butène-1-ol-3*, C^4H^8O ou $CH^2=CH.CHOH.CH^3$.

On condense 156 gr. d'acroléine avec de l'iodure de méthylemagnésium préparé à partir de 80 gr. de magnésium et 500 gr. d'iodure de méthyle, soit dans les proportions : 1 mol. d'acroléine pour $1^{mol},2$ de magnésien. En suivant la technique indiquée, on isole 58 gr. de buténol, Eb. = 94-96° (29 0/0 du rendement théorique) et 15 gr. do produit bouillant entre 130 et 170° sous 13 mm. Les constantes physiques des vinylalcoylcarbinols préparés sont réunies plus loin.

2° *Vinyléthylcarbinol, pentène-1-ol-3*, $C^5H^{10}O$ ou $CH^2=CH.CHOH.C^2H^5$.

Les essais ont surtout porté sur la préparation de ce composé pour lequel on obtient les meilleurs rendements, et c'est au cours de ces nombreuses préparations qu'ont été faites les remarques qui précèdent.

Je ne citerai que la dernière opération, la plus avantageuse, effectuée entre 2 mol. d'acroléine (112 gr.) et 2 mol. de bromure d'éthyle-magnésium (48 gr. Mg et 230 gr. C^2H^5Br), condensation qui a donné 84 gr. de vinyléthylcarbinol bouillant vers 37° sous 20 mm. ou entre 114° et 118° à la pression ordinaire, la majeure partie à 116° ; la quantité isolée correspond à 48,8 0/0 du rendement théorique.

Dans tous les cas, on isole du produit de queue une fraction bouillant entre 146 et 150° sous 22 mm. ou entre 136 et 144° sous 13 mm., ou entre 140 et 150° sous 27 mm. (Voir plus loin § B.)

3° *Vinylpropylcarbinol, hexène-1-ol-3*, $C^6H^{12}O$ ou $CH^2=CH.CHOH.C^3H^7$.

76 gr. d'acroléine sont condensés avec un magnésien formé à partir de 39 gr. de magnésium et 200 gr. de bromure de propyle normal, soit donc en proportions de 1 mol. du premier pour $1^{mol},2$ du second, on recueille finalement : 55 gr. de *vinylpropylcarbinol* bouillant à 133-134° (40,7 0/0 de la quantité théorique) et le produit de queue entre 155 et 168° sous 13 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1868$; CO^2, $0,^{gr}4893$; H^2O, $0^{gr},2077$. — Trouvé : C 0/0, 71.43 ; H 0/0, 12.40. — Calculé pour $C^6H^{12}O$: C 0/0, 71.93 ; H 0/0, 12.08.

Les constantes physiques ont été déterminées sur une fraction passant exactement à 133°,5.

4° *Vinylbutylcarbinol, heptène-1-ol-3*, $C^7H^{14}O$ ou $CH^2=CH.CHOH.C^4H^9$.

On condense $155^{gr},5$ d'acroléine avec un magnésien formé à partir de 80 gr. de Mg et 465 gr. de bromure de butyle normal, soit 1 mol. du premier pour $1^{mol},2$ du second, et recueille (1) 110 gr. de *vinylbutylcarbinol* bouillant à 153-156° (35 0/0 de la quantité théorique).

Le résidu distillé dans le vide abandonne 28 gr. passant entre 175 et 220° sous 20 mm. et il reste 34 gr. d'une masse brunâtre amorphe se solidifiant par refroidissement.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2049$; CO^2, $0^{gr},5478$; H^2O, $0^{gr},2254$. — Trouvé : C 0/0, 73.23 ; H 0/0, 12.37. — Calculé pour $C^7H^{14}O$: C 0/0, 73.61 ; H 0/0, 12.36.

Les constantes physiques furent déterminées sur une fraction distillant entre 153°,5 et 154°.

5° *Principales constantes physiques des vinylalcoylcarbinols.*

J'ai réuni ci-dessous les résultats indiqués par les auteurs antérieurement à ce travail et les mesures que j'ai effectuées.

(1) Il est bon de signaler que le bromure de butyle commercial employé contenait une certaine proportion d'alcool butylique non éthérifié : dans la rectification du produit de la réaction, on a recueilli 20 gr. de liquide bouillant avant 153°. Après plusieurs tours, on a isolé environ 5 gr. d'alcool butylique (Eb. = 116-118°) caractérisé par sa densité et sa transformation en acétate de butyle. Le même phénomène s'est reproduit dans une seconde expérience.

	Eb.	Densités.		Indices de réfraction.	Pouvoir réfringent moléculaire (1)		
					trouvé.	calculé (B.).	calculé (R. E.).
Vinylméthylcarbinol	96-97° (2)	$D_4^0 = 0,8482$ (3	$D_4^{20} = 0,831$ (3)	$N_D^{20} = 1,412746$ (3)	21,57 (3)	21,64	21,73
	97°,4-97°,5 sous 763mm,6 (3)	$D_4^0 = 0,854$	$D_4^{22} = 0,835$	$N_D^{26,5} = 1,4087$	21,38		
	94-96°						
Vinyléthylcarbinol	114°-114°,5 (4)	$D_0 = 0,856$ (4)	$D_0^{19,5} = 0,840$(4)	$N_D^{27,5} = 1,4182$	25,96	26,24	26,34
	114-116° (5)	$D_4^0 = 0,856$	$D_4^{22} = 0,839$				
	37° sous 20 mm.						
Vinylpropylcarbinol.....	133°,5-134°	$D_4^0 = 0,851$	$D_4^{22} = 0,834$	$N_D^{26} = 1,4215$	30,52	30,84	30,96
Vinylbutylcarbinol	153°,5-154°	$D_4^0 = 0,852$	$D_4^{22} = 0,835$	$N_D^{24} = 1,4275$	35,13	35,45	35,58

(1) On a indiqué les valeurs calculées, soit au moyen des chiffres de Brühl reproduits dans le Memento du chimiste de MM. Haller et Girard, soit en utilisant les chiffres différents de Roth et Eisenlohr, d'où les indications abrégées(B) et (R.E).

(2) A. Wohl et M. S. Losanitsch (*loc. cit.*).

(3) J. Baudrenghien (*loc. cit.*).

(4) E. Wagner (*loc. cit.*).

(5) E. P. Kohler (*loc. cit.*).

L'extrapolation des valeurs de la densité ou de l'indice de réfraction pour le calcul du pouvoir réfringent moléculaire lorsque l'une de ces valeurs n'a pas été prise à deux températures différentes, a été faite en se servant des corrections indiquées par Perkin, Knops et Falk et tirées du livre de Roth et Eisenlohr (1), soit : 0,00093 pour un changement de température de 1° dans la densité (moyenne des valeurs sur 39 corps différents) et 0,00045 pour la même variation dans l'indice de réfraction (moyenne sur 26 de ces corps).

Remarques. — *a*) Les points d'ébullition ne sont guère inférieurs que d'un à deux degrés aux constantes des alcools saturés correspondants : le méthyléthylcarbinol bout à 99°, le diéthylcarbinol à 116°,5 et l'éthylpropylcarbinol à 135°.

b) On observera qu'il n'y a dans aucun cas exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée.

c) Les différences trouvées pour le CH^2 sont : 4,58, 4,56, 4,61, soit en moyenne 4,58, et les valeurs de cet incrément indiquées par les physiciens sont : 4,603 par Brühl et 4,618 par Roth et Eisenlohr.

Cryoscopie du vinylbutylcarbinol.

a) Benzène comme solvant (F. 5°,2) : 26gr,883.

Substance.	Concentration 0/0.	Abaissement.	Poids moléculaire.
0,4832	1.79	0°70	125,3
0,7797	2.90	1,07	132,8
1,0967	4.08	1,42	140,7

On sait qu'avec les composés à fonction alcool et en employant le benzène comme solvant, il faut ramener à la concentration nulle : on obtient ainsi la valeur 113,3 au lieu de 114 calculé.

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 65gr,583.

Substance.	Concentration 0/0.	Abaissement.	Poids moléculaire.
0,6396	0.97	0°90	128,2
0,9174	1.39	1,25	132,3

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire serait de 119,5 : l'accord est moins bon.

6° *Vinylnonylcarbinol, dodécène-1-ol-3*, $C^{12}H^{24}O$ ou $CH^2{=}CH.CHOH.C^9H^{19}$.

L'iodure de nonyle nécessaire à cette préparation a été facilement obtenu en suivant les indications de Möslinger (2). Le pro

(1) Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.
(2) W. Möslinger, *Lieb. Ann.*, 1887, t. 185, p. 55.

duit passe incolore à 111-113° sous 12 mm., la majeure partie à 112°,5. Krafft (1) a indiqué 117° sous 15 mm. et, en outre, les constantes suivantes : $D_0 = 1,3052$, $D_{16} = 1,2874$.

J'ai trouvé : $D_4^0 = 1,299$; $D_4^{12} = 1,287$; $N_D^{12} = 1,4901$; R. M. trouvé : 56,8 ; calculé (B) : 56,6, calculé (R. E.) : 56,5.

On condense 28 gr. d'acroléine ($0^{mol},5$) avec un magnésien formé à partir de 12 gr. de magnésium et de $126^{gr},5$ d'iodure de nonyle ; après rectifications d'abord dans le vide, puis des portions légères à la pression ordinaire, on isole :

a) 10 gr. d'un liquide bouillant à 146-149°, la majeure partie passant à 146°,5-147° et qui est un *mélange de nonane et de nonène.* La constance du point d'ébullition avait fait d'abord songer à un corps pur non saturé car il fixait le brome. On avait pris la densité et l'indice :

$$D_4^0 = 0,740 \qquad D_4^{16} = 0,728 \qquad N_D^{15°,5} = 1,4108$$

L'hypothèse d'un dodécadiène étant écartée à cause du point d'ébullition trop peu élevé, je pensais avoir isolé du nonène.

RM = 42,95 Calculé (B) = 43,29 Calculé (R. E.) = 43,13

En tentant la bromuration du composé, la moitié seulement se laissa bromer, l'autre moitié par rectification distilla vers 40-42° sous 7 mm, et repassa à 148-149° à la pression ordinaire (nonane 149°,5) ; il s'agissait donc d'un mélange de carbure saturé et d'un carbure non saturé.

La densité de la fraction 148-149° est de 0,773 à 19°, chiffre un peu trop élevé pour le nonane ($D^{20} = 0,717$) ; mais l'analyse apprit par ailleurs que le produit renfermait encore quelques centièmes de brome, il était donc souillé d'une certaine quantité du dérivé bibromé du carbure non saturé et la proportion isolée ne permettait pas une rectification plus avancée.

La partie bromée passe à 125-128° sous 11 mm. et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Substance.	BrAg.	Br 0/0.
I.....	0,3378	0,4375	55.1
II.....	0,3040	0,3995	55.9
		Calculé pour $C^9H^{18}Br^2$	55.9

Il s'agissait donc du *dibromononane.*

Le liquide distillant à 146-149° était bien constitué par un mélange de nonane et de nonène.

(2) F. Krafft, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 2221.

b) Une seconde fraction moins importante (6 gr.) distille dans le vide entre 100 et 110° sous 10 mm. et après rectification soignée sur cette petite quantité, on parvient à la séparer nettement en deux parties : l'une bouillant à 99-102° sous 9 mm., l'autre vers 112° sous la même pression.

La première est vraisemblablement constituée par un mélange d'iodure de nonyle non transformé en magnésien et de vinylnonylcarbinol.

En effet, l'analyse qualitative révèle la présence d'iode et la combustion donne les résultats suivants :

	Substance.	CO^2.	H^2O.
I.....	0,4220	1,0289	»
II.....	0,2833	0,6858	0,3148

		C.	H.	
I.	Trouvé 0/0.....	66.5	»	
II.	Trouvé 0/0.....	66.1	12.34	
	Calculé 0/0	42.5	7.4	pour $C^9H^{19}I$
	Calculé 0/0.....	78.26	13.04	pour $C^{12}H^{24}O$

La partie distillant vers 112° sous 9 mm. est du *vinylnonylcarbinol*; la petite quantité isolée est bromée en solution dans l'éther anhydre. Après élimination du solvant, maintien sur de la soude dans le vide pendant 48 heures, et rectification, on obtient 1 gr. de produit distillant entre 170 et 173° sous 12 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1896; BrAg, 0gr2050; Br 0/0, 46,5. — Calculé pour $C^{12}H^{24}OBr^2$: 46.51.

Il s'est donc fait du *dibromo-1-2-dodécanol-3*, $CH^2Br.CHBr.CHOH.C^9H^{19}$, dans la bromuration, et le produit primitif était bien le vinylnonylcarbinol.

c) La dernière fraction (10 gr. environ) distille entre 175° et 180° sous 10 mm. et cristallise par refroidissement. Par recristallisation dans l'alcool il se forme de magnifiques cristaux feutrés, fusibles à 28°, température indiquée récemment par M. Gascard (1) pour l'octadécane.

B. Fractions supérieures.

Il s'agit des produits ne distillant pas à la pression ordinaire dans la préparation des vinylalcoylcarbinols et dont il a été question dans la 4e remarque du § A. Ces résidus se produisent toujours

(1) A. Gascard, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 15, p. 340.

en plus ou moins grande abondance : une partie distille dans un vide moyen de 10 à 20 mm., et il reste encore une fraction assez importante qui se prend en masse résineuse, cassante, par refroidissement.

M. Baudreughien a observé un phénomène analogue dans la préparation du vinylméthylcarbinol ; le résidu a l'aspect et la consistance de cire à cacheter et se laisse fractionner dans le vide en plusieurs produits. Il ajoute que ce résidu est minime quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone.

Les essais de détermination de leur constitution ont porté sur les produits de queue de la préparation du vinyléthylcarbinol rectifiés plusieurs fois et distillant entre 142° et 144° sous 18 mm.

Sans entrer dans le détail des constitutions imaginées [acétal formé par condensation de l'acroléine avec le vinylalcoylcarbinol obtenu (1), condensation de l'organomagnésien avec l'aldol de l'acroléine, fixation sur le composé déjà formé d'une molécule de magnésien à l'endroit de la double liaison (2)], aucune d'elles ne peut expliquer à la fois l'ensemble des résultats des expériences effectuées sur le produit. La dernière hypothèse doit d'ailleurs être écartée, car les produits décolorent le permanganate en solution alcaline et la solution chloroformique de brome, indices certains de la présence d'une double liaison au moins.

L'analyse élémentaire donne des chiffres très voisins d'un polymère du vinyléthylcarbinol et la cryoscopie permettrait de penser qu'il s'agit d'un trimère ; par acétylation, on obtient un dérivé contenant 44,75 0/0 d'acide acétique et par benzoylation, le dérivé obtenu titre 40,8 0/0 en acide benzoïque ; dans l'oxydation chromique, on a mis en évidence la formation d'acide butyrique en quantité importante, d'acide propionique et d'acide acétique.

Kohler avait le premier attiré l'attention sur ces produits qu'il n'étudia pas plus avant et songea à des produits de polymérisation de l'alcool.

Dans la préparation du vinylisobutylcarbinol, $C^7H^{14}O$, M. Douris (3) a également isolé un produit de queue pour lequel l'analyse conduit approximativement à la formule $C^{10}H^{18}O^2$ où deux molécules d'acroléine entreraient en jeu.

(1) Voir H. Pariselle, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1911, t. 24, p. 319 : préparation du butène-1-ol-4.

(2) Voir R. Lespieau, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1236. (Action du propylène dibromé-2.3 sur le bromure d'isopropyle-magnésium.)

(3) R. Douris, thèse Dr ès sciences, 1913, p. 35.

Quoi qu'il en soit, la détermination de la constitution de ces fractions est un problème extrêmement complexe dont la solution reste à trouver : elles doivent être formées de plusieurs substances, car après une série très laborieuse de rectifications sur les produits fournis par plusieurs autres opérations, on a obtenu à l'analyse pour la fraction distillant entre 132 et 138° sous 13 mm. des chiffres voisins, mais assez différents de ceux trouvés la première fois pour la composition d'un polymère de l'alcool préparé.

Détails expérimentaux.

1° *Fractionnement du produit distillant dans le vide et retiré de la préparation du vinyléthylcarbinol.*

92 gr. de liquide à saveur amère, assez brûlante, fortement camphrée, complètement insoluble dans l'eau et provenant de plusieurs préparations sont soumis à un fractionnement de 5 tours. Sous 18 mm., on recueille finalement : 10 gr. au-dessous de 140°, 13 gr. de 140° à 142°, 30 gr. de 142° à 144°, 18 gr. de 144° à 146°, 10 gr. de 146° à 156° ; les deuxième et troisième fractions sont incolores, la quatrième à peine teintée en jaune, la cinquième un peu plus colorée ; toutes décolorent le permanganate en solution alcaline.

La détermination des densités et des indices de réfraction montre que l'on a affaire à un corps pur ou à un mélange de stéréoisomères passant entre 140° et 146° sous 18 mm. :

Fraction.....	140-142°	$D_4^{22} = 0,935$	$N_D^{21} = 1,4563$
—	142-144	$D_4^{23} = 0,935$	$N_D^{24} = 1,4553$
—	144-146	$D_4^{23} = 0,936$	$N_D^{25} = 1,4553$

Les chiffres calculés et trouvés pour le pouvoir réfringent moléculaire seraient en parfait accord pour le composé $C^8H^{14}O^2$:

$$CH^2 = CH\text{-}CHOH\text{-}\underset{\underset{CH^2}{\|}}{C}\text{-}CHOH\text{-}C^2H^5$$

résultant de l'action du bromure d'éthyle-magnésium sur l'aldol de l'acroléine :

R. M. trouvé : 41,29 Calculé (B) : 41,17 (R. E.) : 41,26

2° *Analyses.*

Elles ont été effectuées sur la fraction 142-144° sous 18 mm., la plus importante :

	Substance.	CO^2.	H^2O.
I.....	0,3237	0,8218	0,3374
II.....	0,3054	0,7784	0,3172
III.....	0,2417	0,6129	0,2474

	I.	II.	III.
C 0/0....	69.23	69.51	69,15
H 0/0....	11.66	11.63	11,46

Le diol précédent $C^8H^{14}O^2$ a une composition centésimale trop éloignée :

C 0/0..... 67.6 H 0/0..... 9.85

Le désaccord est encore plus prononcé par comparaison avec les chiffres que donnerait un acétal de l'acroléine.

Ces analyses correspondraient mieux à un polymère du vinyléthylcarbinol $(C^5H^{10}O)^n$ qui donnerait théoriquement :

C 0/0..... 69.7 H 0/0..... 11.71

Ajoutons que des produits provenant d'autres préparations de vinyléthylcarbinol se sont laissés fractionner beaucoup plus difficilement et que l'analyse a fourni les chiffres suivants pour la fraction principale 132-138° sous 13 mm. :

	Substance.	CO^2.	H^2O.
I.....	0,2110	0,5303	0,2044
II.....	0,1980	0,4992	0,1923

	I.	II.
C 0/0.....	68.54	68.69
H 0/0.....	10.76	10.79

La composition des produits est donc différente d'une opération à une autre.

3° *Cryoscopie.*

a) Benzène comme solvant :

Benzène.	Substance.	Conc. 0/0.	Abaissement.	Poids moléculaire.
22,056	0,5695	2.58	0°44	287
28,145	0,8904	3.16	0,54	286
28,145	1,4434	5.12	0,75	334
22,056	2,1647	9.81	1,16	418

La construction de la courbe donne à l'origine un poids moléculaire de 240 : calculé pour un trimère du vinyléthylcarbinol, 258 et pour l'acétal acroléinique du vinyléthylcarbinol, 210;

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 58gr,122 :

Substance.	Conc. 0/0.	Abaissement.	Poids moléculaire.
1,054	1.81	0°79	272,6
1,539	2.64	1,04	302

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire trouvé 210 est juste celui de l'acétal, mais nous avons vu que les résultats de l'analyse s'écartent trop des chiffres théoriques pour admettre cette constitution.

4° *Acétylation.*

5 gr. du produit sont additionnés de 15 gr. d'anhydride acétique et de 1 gr. d'acétate de sodium fondu et l'on maintient ce mélange au bain d'huile entre 165° et 175° pendant 10 heures. On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie d'abord à la pression ordinaire, ensuite dans le vide; après élimination de l'acide acétique et de l'anhydride en excès, on recueille 5gr,50 d'un liquide distillant à 148-150° sous 20 mm. que l'on maintient plusieurs jours dans le vide sur de la chaux pour éliminer toute trace d'anhydride acétique.

Analyse. — I. Subst., 0gr,4150; KOH.N, 3cc,1; ac. acétique 0/0, 44,8. — II. Subst., 0gr,4638; KOH.N, 3cc,45; ac. acétique 0/0, 44,7.

Un polymère du vinyléthylcarbinol fixant une molécule d'acide acétique par molécule d'alcool titrerait 46,8 0/0 d'acide acétique; le diol envisagé plus haut titrerait 32,6 0/0 s'il était monoacétylé et 53,1 0/0 s'il était diacétylé; quant à l'acétal qui pourrait échanger ses alcoyles contre des acétyles — Claisen (1) a montré en effet que dans l'acétal ordinaire maintenu 3 heures à 150° avec de l'anhydride acétique, il y a échange entre un éthyle et un acétyle — l'accord est encore moins bon : 32 0/0 pour un monoacétylé et 75 0/0 pour un diacétylé. Ces deux dernières hypothèses semblent devoir être définitivement écartées.

5° *Benzoylation.*

Dans 5 gr. de produit mêlé à 65 cc. de soude à 10 0/0, le mélange étant agité mécaniquement, on verse peu à peu 15 gr. de chlorure de benzoyle (méthode Schotten-Baumann). La température s'élève

(1) L. Claisen, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1018.

d'une vingtaine de degrés; après addition de 200 cc. de soude à 2 0/0, une huile de densité supérieure à celle de la solution se sépare. On la recueille, épuise la solution à l'éther, sèche le tout sur sulfate de sodium anhydre et élimine le solvant, puis rectifie dans le vide : sous 10 mm., on recueille vers 180°, 2 gr. d'un liquide jaunâtre.

Analyse. — I. Subst., 0gr,4588; KOH 0,5 N, 3 cc.; ac. benzoïque 0/0, 39,8. — II. Subst., 0gr,9190; KOH 0,5 N, 6cc,2; ac. benzoïque 0/0, 40,8.

Le chiffre théorique pour un dérivé benzoylé du vinyléthylcarbinol serait 64,2 0/0.

6° *Oxydation.*

4 gr. de substance sont agités avec la solution suivante : bichromate de sodium, 15 gr., acide sulfurique, 20 gr. et eau, 200 gr. Après 36 heures la coloration du mélange est encore nettement brune; on le porte alors au bain-marie bouillant et le gaz qui se dégage trouble abondamment l'eau de baryte. Au bout de ce temps, la liqueur est entièrement réduite. On ajoute encore 100 cc. de solution chromique, 300 cc. d'eau et distille en séparant 5 fractions.

Le titre acidimétrique de chacune d'elles est déterminé après les avoir filtrées sur papier mouillé pour séparer quelques gouttelettes huileuses entraînées :

Fractions.....	1 : 69 cc.	2 : 104	3 : 92	4 : 92	5 : 88
Acidité en SO^4H^2 0/00.	8,07	4,49	1,58	1,32	1,08

Pour la caractérisation des acides volatils formés, j'ai utilisé une méthode très ancienne de séparation fractionnée, due à Liebig, reprise par M. Guerbet (1), que j'ai combinée à la méthode classique de Duclaux (2).

La moitié de chacune des fractions est saturée exactement par la soude; on y ajoute l'autre moitié et distille en recueillant le distillat jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide. 1, 2... donnent ainsi 1_a, 2_a...

Le résidu de la distillation est additionné d'un excès d'acide sulfurique et soumis également à la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide volatil : on obtient ainsi 1_b, 2_b...

Pour caractériser les acides dans chacune des liqueurs, on les transforme en sels de baryum qu'on analyse. A cet effet, on neutralise les différentes fractions par de l'eau de baryte en excès;

(1) M. Guerbet, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1902, t. 27, p. 76.
(2) E. Duclaux, *Traité de microbiologie*, t. 3, p. 385.

l'excès de baryte est précipité par un courant de gaz carbonique, on fait bouillir, filtre et évapore la liqueur à sec. Après séchage du sel à 110°, on le pèse et effectue un dosage de baryum.

Les liquides filtrés provenant des analyses précédentes et contenant les acides libres peuvent être de nouveau fractionnés et donner des fractions 1_{a_1}, 1_{a_2} correspondant à 1_a; 1_{b_1} et 1_{b_2} à 1_b, etc....

On peut également sur ces solutions, 1_{a_1}, 1_{a_2}, 1_{b_1}..., ce qui est plus rapide, effectuer des distillations sur 110 cc., recueillant successivement 10 prises de 10 cc. dont on détermine le titre au moyen d'une solution alcaline : il suffit de calculer en centièmes les proportions d'acide contenues dans les 10, 20, 30... premiers cc. et de comparer aux chiffres ou aux courbes de Duclaux :

Fractions.	Sel de Ba.	SO^4Ba.	Ba 0/0.
1 *a*.....	0,8640	0,6656	45.29
2 *a*.....	0,6796	0,5190	44.90
3 *a*.....	0,2080	0,1550	44.89
4 *a*.....	0,1697	0,1303	45.14
5 *a*.....	0,1521	0,1202	46.50
1 *b*.....	0,7202	0,5727	46.76
2 *b*.....	0,6667	0,5373	47.38
3 *b*.....	0,1632	0,1306	47.05
4 *b*.....	0,1730	0,1420	48.26
5 *b*.....	0,1440	0,1200	49.00

Théorie Ba 0/0 : Butyrate 44,05, Propionate 48,41, Acétate 53,73.

Ce premier fractionnement montre déjà que les trois acides correspondants sont probablement présents.

Le second fractionnement confirme cette manière de voir : sur les solutions séparées, on suit la méthode de Duclaux. Je ne rapporte ci-dessous que les résultats les plus voisins des chiffres théoriques :

CC.	$1a_1$.	Ac. butyrique.	$1a_2$.	Ac. propionique.	$3b_2$.	Ac. acétique.
10	16,4	17,3	12,5	11,5	7,4	5,9
20	29,7	32,7	23,6	22,8	15,5	12,2
30	42,7	47	34,7	33,5	22,9	18,7
40	54,7	58,5	45,1	44	29,8	25,6
50	64,9	68,8	54,4	54	37,3	32,7
60	73,1	77,5	63,8	63,3	44,8	40,4
70	80,9	84,3	71,6	72,5	52,8	48,7
80	87,6	90,5	79,2	81	60,9	57,5
90	92,6	94,6	86,7	88,5	70,1	67,5
100	97,4	97,5	93,1	95	79,8	80,0

Je me suis en outre assuré que le sel de baryum de l'acide en C^4 n'était pas le sel de l'acide crotonique (Ba 0/0 : 44,6) : il a été vérifié que celui-ci fixe quantitativement une molécule de brome alors que le sel isolé n'en absorbe pratiquement pas pendant le même temps.

De tous ces essais, il est prématuré de conclure à une constitution déterminée pour la partie distillant dans le vide de la préparation du vinylétbylcarbinol. S'il s'agit d'un trimère de cet alcool, il n'est pas commode d'en imaginer une structure telle que le corps s'acétyle, se benzoyle dans les proportions indiquées et donne par oxydation les acides acétique, propionique et surtout butyrique. Les résultats qui précèdent pourront cependant servir dans la suite à son identification.

C. — Allophanates.

La phényluréthane du vinylbutylcarbinol est liquide et ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant, non plus que par séjour prolongé en un endroit frais. Je me suis alors adressé aux allophanates pour obtenir des combinaisons cristallisées des vinylalcoylcarbinols : ils se font avec la plus grande facilité en suivant les indications données par M. Béhal (1).

Dans aucun cas, la présence d'uréthane n'a pu être mise en évidenoe, et ce fait confirme l'hypothèse émise par M. Béhal : il n'y aurait pas action successive sur l'alcool de deux molécules d'acide cyanique, mais plutôt réaction directe entre l'alcool et l'acide dicyanique au moment de la formation de ce dernier.

Détails expérimentaux.

1° *Allophanate de vinylméthylcarbinol*

$$C^6H^{10}O^3N^2 \text{ ou } NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH{<}^{CH^3}_{CH=CH^2}$$

On dirige les vapeurs d'acide cyanique dans 5 gr. de vinylméthylcarbinol : il y a prise en masse de la substance après absorption de $2^{gr},5$ d'acide cyanique (théorie $5^{gr},9$). On lave le produit de la réaction à l'éther, indication donnée par M. Béhal pour séparer en général l'uréthane qui accompagne l'allophanate. L'éther étant évaporé, il reste un résidu qui, recristallisé dans

(1) A. Béhal, *Bull.* (4), 1919, t. **25**, p. 473.

l'alcool absolu, fond au même point que l'allophanate; de plus, le produit résiduel après évaporation à sec de la liqueur mère de cristallisation présente également le même point de fusion; enfin, le mélange de ces substances fond encore à la même température. Il ne s'est donc pas formé d'uréthane, et l'éther n'a dissous que de l'allophanate.

L'éther allophanique recristallisé dans l'alcool absolu se présente en fines aiguilles soyeuses, feutrées, parfois associées en mâcles, F. 151-152°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2397 ; SO^4H^2 0,5 N, 6cc,1. — Trouvé : N 0/0, 17,8. — Calculé pour $C^6H^{10}O^3N^2$: 17,7.

2° *Allophanate de vinyléthylcarbinol*

$$C^7H^{12}O^3N^2 \text{ ou } NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH{<}^{C^2H^5}_{CH=CH^2}$$

4 gr. d'acide cyanique (il en faudrait 5 pour une réaction intégrale) sont absorbés par 5 gr. de vinyléthylcarbinol. L'allophanate fond à 152-153° (recristallisé de l'alcool absolu). Il ne s'est pas formé d'uréthane, la remarque s'applique d'ailleurs à toute la série de ces éthers allophaniques.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1697; SO^4H^2 0,1 N, 19cc,3. — Trouvé : N 0/0, 15,9. — Calculé pour $C^7H^{12}O^3N^2$: 16,2.

3° *Allophanate de vinylpropylcarbinol*

$$C^8H^{14}O^3N^2 \text{ ou } NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH{<}^{C^3H^7}_{CH=CH^2} \quad \text{F. } 139°,5\text{-}140°.$$

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2672; SO^4H^2, 0,5 N, 5cc,7. — Trouvé : N 0/0, 14,9. — Calculé pour $C^8H^{14}O^3N^2$: 15,05.

4° *Allophanate de vinylbutylcarbinol*

$$C^9H^{16}O^3N^2 \text{ ou } NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH{<}^{C^4H^9}_{CH=CH^2}$$

Dans 5 gr. de vinylbutylcarbinol, on fait passer de l'acide cyanique entraîné par un courant lent de CO^2 : il se produit une opalescence manifeste après 2 heures, et l'augmentation de poids est de 2gr,20 (théorie 3gr,70) après 4 heures. Le lendemain, la masse caséeuse obtenue est délayée au mortier dans l'éther absolu; on laisse en contact 24 heures, essore, lave à fond par le même solvant et fait recristalliser dans l'alcool absolu. On recueille

successivement des lots de cristaux d'allophanates A_1, A_2, A_3, A_4, tous F. à 156°,5-157°. La partie soluble dans l'éther est également, après élimination du solvant, mise à cristalliser dans l'alcool absolu; les fractions U_1, U_2, U_3 successivement obtenues présentent le même point de fusion, 156°,5-157°. Un mélange de A_1, A_2 et U_1 fond à la même température.

Dosage d'azote. — A_1 : Subst., 0gr,1912; SO^4H^2 0,1 N, 19cc,75 : N 0/0, 14,4. — U_1 : Subst., 0gr,2108; SO^4H^2 0,1 N, 21cc,8 : N 0/0, 14,4. — Calculé pour $C^9H^{16}O^3N^2$: N 0/0, 14.

On remarquera que les points de fusion de ces quatre allophanates suivent la loi de l'alternance.

5° *Phényluréthane du vinylbutylcarbinol*

$$C^{14}H^{19}O^2N \text{ ou } C^6H^5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH<\begin{matrix}C^4H^9\\CH=CH^2\end{matrix}$$

On chauffe 4 gr. de vinylbutylcarbinol avec 4 gr. d'isocyanate de phényle à 200°, pendant une heure, après laquelle le mélange ne sent plus l'odeur forte du carbanile. 10 cc. d'éther de pétrole sont ajoutés après refroidissement et le liquide est filtré pour séparer les cristaux de diphénylurée.

Après élimination du solvant et deux tours de rectification, on recueille 3gr,30 de phényluréthane passant à 200-202° sous 24 mm., ne cristallisant pas dans CH^3Cl bouillant.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3033; SO^4H^2, 0,1 N, 12cc,7. — Trouvé : N 0/0, 5,86. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N$: 6.

D. — Dédoublement du vinylbutylcarbinol en ses isomères optiques.

Pour cet essai, on a transformé l'alcool en éther phtalique acide que l'on a combiné à la strychnine. Le sel alcaloïdique est soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone. Des sels isolés, on fait retour aux phtalates acides par addition d'ammoniaque à la solution des sels dans de l'alcool faible, puis après filtration de la strychnine par acidification avec de l'acide chlorhydrique. On saponifie par la potasse les éthers acides et entraîne à la vapeur les alcools optiquement actifs; il suffit d'extraire les distillats à l'éther et d'éliminer le solvant.

Cette opération de dédoublement a été facilitée par le fait qu'à la troisième recristallisation du sel le moins soluble, celui-ci pos-

sédait un pouvoir rotatoire sensiblement constant : le retour à l'alcool actif a permis de déterminer le pouvoir rotatoire absolu de l'isomère lévogyre. Au moyen de cette donnée, il est facile de calculer les proportions d'alcool dextrogyre et de racémique contenus dans la solution obtenue à partir du sel le plus soluble.

Pickard et Kenyon (1) ont, par cette méthode dédoublé un grand nombre d'alcools secondaires de la forme R-CHOH-R' et ont isolé des quantités appréciables des deux énanthiomorphes : les alcools correspondant aux sels les plus solubles étaient transformés en éthers succiniques, puis en succinates d'alcoyle et d'un autre alcaloïde que l'on faisait cristalliser.

Ces transformations ont nécessité la mise en œuvre de proportions de produits que je n'aurais pu avoir à ma disposition : c'est ainsi que pour dédoubler le méthyléthylcarbinol, ils ont employé 965 gr. de phtalate acide d'isobutyle et 1738 gr. de brucine.

Détails expérimentaux.

1° *Phtalate acide de vinylbutylcarbinol*

$C^{15}H^{18}O^4$ ou $COOH-C^6H^4-CO-O-CH<^{C^4H^9}_{CH=CH^2}$

On a suivi la méthode de M. Haller (2), 34gr,2 de vinylbutylcarbinol et 44gr,4 d'anhydride phtalique (proportions équimoléculaires) sont chauffés 15 heures au bain d'huile à 110-120°, puis 5 heures à 190-210°; le mélange cristallise par refroidissement. On le dissout dans une solution très diluée de carbonate de sodium (32 gr. dans 2000 cc. d'eau) et l'on épuise soigneusement la solution à l'éther pour enlever l'alcool non combiné et le phtalate neutre qui pourrait se former. De cette solution élhérée après élimination du solvant, on retire quelques grammes de vinylbutylcarbinol. Dans la solution alcaline on fait passer un violent courant d'air pour chasser complètement l'éther; on acidifie ensuite par ClH et il se précipite une huile de densité supérieure à la solution.

Après épuisement au chloroforme, séchage de la solution chloroformique et élimination du solvant, d'abord au bain-marie à la pression ordinaire, puis dans le vide, le résidu cristallise après 12 heures de repos au frais. Plusieurs recristallisations dans

(1) R. H. Pickard et J. Kenyon, *Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 45; 1912, t. **101**, p. 620 et 1427; 1913, t. **103**, p. 1923; 1914, t. **105**, p. 830 et 1115.

(2) A. Haller, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 456.

l'éther de pétrole (Eb. $<65°$) donnent finalement $19^{gr},50$ de phtalate acide dont le point de fusion est peu net (57-60°).

Analyse. — Titrage acidimétrique dans de l'alcool neutre avec l'alizarine sulfonée comme indicateur :

	Substance.	NaOH 0,1 N.	P. M.
I.....	0.2105	8^{cc}	263,1
II.....	0.2330	8,85	263,2
	Calculé pour $C^{15}H^{18}O^4$.		262

2° *Phtalate de strychnine et de vinylbutylcarbinol.*

15 gr. de phtalate acide de vinylbutylcarbinol dissous dans 25 cc. de chloroforme sont mélangés à $19^{gr},10$ de strychnine dissous dans 100 cc. du même solvant (proportions équimoléculaires); le chloroforme est distillé jusqu'à sirop épais que l'on solubilise vers 60° dans l'acétone ajoutée progressivement : 1000 cc. sont nécessaires.

Après 12 heures de repos au frais, cette solution acétonique dépose un lot de cristaux A qu'on recueille (9 gr.) et remet à cristalliser dans l'acétone (450 cc.) comme précédemment. On obtient $4^{gr},70$ de cristaux B ($\alpha_D = -24°,15$ dans l'alcool à 95°, $C = 1,018$) et une recristallisation de ce lot dans 290 cc. d'acétone donne 3 gr. de C ($\alpha_D = -24°,23$, $C = 1,224$). Le pouvoir rotatoire est resté sensiblement constant.

Les eaux mères du sel le moins soluble A sont concentrées et donnent 4 gr. d'un lot A_1 ($\alpha_D = -23°,2$, $C = 0,917$).

La liqueur mère de ce dernier sel (140 cc.) est encore concentrée de moitié, puis des deux tiers, mais l'on ne recueille plus de cristaux : le sel dissous est extrêmement soluble et il doit en rester 21 gr., car $A + A_1$ font 13 gr. sur 34 introduits. De fait, en évaporant à sec, on retrouve 20 gr. de sel très soluble (lot S).

3° *Passage à l'alcool lévogyre.*

$1^{gr},341$ de C sont broyés au mortier avec 30 cc. d'ammoniaque au cinquantième, et l'on fait passer dans un ballon jaugé de 50 cc.; le mortier est rincé à l'eau distillée et le contenu du ballon complété jusqu'au trait de jauge. On agite et essore la strychnine libérée.

Le filtrat (phtalate de vinylbutylcarbinol et d'ammoniaque) examiné au tube de 5 dm. donne une déviation de $-40'$, ce qui

correspond tous calculs faits à $\alpha_D = -10°,6$ (C = 1,24) pour le phtalate double formé.

La solution aqueuse du sel d'ammonium est acidifiée par ClH dilué et extraite soigneusement au chloroforme; après séchage au Cl^2Ca de la solution chloroformique et distillation du solvant, le résidu est dissous dans de l'alcool à 95° et le volume amené à 50 cc.: déviation au tube de 5 dm. de —40'. Le titrage acidimétrique effectué sur 10 cc. indique que 50 cc. de solution alcoolique renferment 0gr,616 de phtalate, d'où pour $\alpha_D = -10°,8$.

Les 40 cc. restants, contenant par conséquent 0gr,492 de phtalate acide gauche correspondant à 0gr,214 d'alcool lévogyre, sont traités par 1 gr. de KOH dissous dans 3 cc. d'eau et l'on maintient à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement et séparation du phtalate de potasse par filtration, on complète à 50 cc. avec de l'alcool à 95° et passe au polarimètre.

La déviation est de —30' au tube de 5 dm., ce qui correspond à un pouvoir rotatoire absolu $\alpha_D = -23°,3$ pour le vinylbutylcarbinol lévogyre (C = 0,42).

4° *Passage à l'alcool dextrogyre mélangé de racémique.*

Le lot S (20 gr.) et 20 cc. d'alcool à 95° sont introduits dans un ballon jaugé de 250 cc. et l'on alcalinise par de l'ammoniaque jusqu'à odeur franche, puis complète à 250 avec de l'eau distillée. La strychnine est essorée et le filtrat accuse une déviation de +30' au tube de 5 dm.

La solution ammoniacale est acidifiée par ClH au cinquième et traitée comme dans le cas de l'alcool gauche. La solution alcoolique du phtalate acide droit est colorée : elle est clarifiée par digestion avec du noir animal; elle est complétée à 100 cc. après filtration. Un titrage acidimétrique donne la proportion d'éther contenu : 4gr,97. La déviation observée étant de +25' au tube de 2 dm., la valeur de α_D est de +4°,1.

L'alcool de la solution est distillé et le résidu est saponifié de la manière suivante: addition de 3 gr. de potasse dissous dans 20 cc. d'eau et entraînement à la vapeur. Le distillat sur lequel l'alcool libéré surnage est extrait à l'éther; on sèche la solution éthérée, élimine le solvant et introduit le résidu dans une fiole jaugée de 10 cc.; on complète avec de l'alcool à 95°. La déviation observée est de 3°4' au tube de 2 dm.; en supposant que l'alcool ait été intégralement entrainé (2gr,17 correspondant aux 4gr,97 de phtalate acide), on aurait $\alpha_D = 7°,05$.

L'alcool gauche provenait d'un sel dont le pouvoir rotatoire était pratiquement constant; le pouvoir rotatoire de —23°,3 étant considéré comme exact, on voit que l'alcool obtenu à partir des sels les plus solubles est constitué par 30 0/0 d'alcool droit et 70 0/0 de racémique ou encore 65 0/0 d'alcool droit et 35 0/0 d'alcool gauche. Pour l'obtenir lui-même pur, il faudrait salifier l'éther phtalique acide par une base telle que le sel de l'alcool droit soit le moins soluble. Ce travail n'a pas été entrepris, les résultats précédents paraissant suffisamment démonstratifs du dédoublement du vinylbutylcarbinol.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 51. — Hydrogénation catalytique de l'huile de ricin et de ses dérivés. — Déshydrogénation de l'hydro-huile; par **M. André BROCHET.**

(20.2.1923.)

Hydrogénation de l'huile de ricin.

Lors de mes premières recherches sur l'hydrogénation des liquides, à la suite de différents insuccès sur divers produits industriels liquides et fondus, échecs que j'attribuais à ce que je n'avais pas en main la technique du procédé, j'avais pensé examiner l'hydrogénation des huiles sur laquelle on possédait un certain nombre de documents. Toutefois, la bibliographie comportait, à ce moment, uniquement quelques textes de brevets. Ce qui en ressortait, c'est qu'il fallait effectuer l'opération sous pression et à température élevée, dépassant 150° et même 200°. C'est ainsi que Schwœrer (Brevet allemand n° 199.909) indiquait 250-270° et Erdmann (Brevet allemand n° 211.669) de 160 à 200°. Le premier Wilbuschewitsch (Brevet français n° 426.343) fit remarquer que les hautes températures, admissibles pour les acides gras, ne peuvent être employées pour les graisses et les huiles qui sont plus ou moins décomposés, ce qui est particulièrement gênant dans le cas des produits destinés à l'alimentation.

Je m'adressai à l'huile de ricin et fit un premier essai en ajoutant à 200 gr. d'huile 20 gr. de nickel vif, provenant de la réduction par l'hydrogène à 300°, d'oxyde de nickel obtenu par calcination de l'oxalate au contact de l'air. J'essayai l'hydrogénation en commençant à la température de 140° et me proposai de monter à 160° et même au delà. J'observai alors le fait curieux suivant : La pression, qui était de 11 atmosphères, tomba après

quelques minutes d'agitation à 8 atm., puis remonta et je constatai une série d'oscillations du manomètre conformément aux indications du tableau suivant dans lequel je n'indique que les maxima et minima confirmés par un certain nombre de valeurs intermédiaires qui ont été relevées, certaines de minute en minute, mais que je pense inutile de donner :

0 minute	11 atm.	140°
$4^{min},25^{sec}$	8 —	—
$5^{min},15^{sec}$	$11^{atm},1/4$	—
7 minutes	$9^{atm},1/2$	—
10 —	11 atm.	160°
— —	9 —	—
24 —	$11^{atm},1/4$	160°

A ce moment, le chauffage électrique de l'appareil a été coupé. Lorsque l'autoclave est revenu à la température ambiante, la pression n'était plus que de 7 1/4 atmosphères. L'appareil a été rechargé à 11 1/2 atm. puis réchauffé peu à peu à 160° en agitant. La pression s'est élevée à 16 1/2 atm. sans qu'aucune absorption ou oscillation ait été observée. Le courant a été coupé et la température est retombée à 37° pour une pression de 12 1/2 atm. Le liquide tiède coulé dans une capsule dégageait en abondance de l'hydrogène dissous par le nickel sous l'influence de la pression et qui se trouvait libéré à la pression atmosphérique. L'indice d'iode primitif de l'huile de ricin : 86 était resté le même à la fin de l'opération.

Il ne paraissait y avoir eu aucune action. *A priori*, je ne pouvais accuser le catalyseur, puisqu'une certaine absorption suivie d'une perte d'hydrogène avait eu lieu. D'autre part, la seconde partie de l'opération n'avait rien donné. Pensant que la température trop élevée était la cause de ces anomalies et de ces oscillations de pression, j'ai répété l'essai dans les mêmes conditions, mais en commençant l'hydrogénation à froid et en chauffant progressivement. L'appareil était également chargé à 11 atm.

Le catalyseur employé provenait de la réduction à 300° de l'oxyde de nickel obtenu par calcination de l'hydrocarbonate.

Au bout de 30 minutes, la pression était de 12 atm. et la température de 65°, il n'y avait pas eu d'action sensible. La réaction commença à ce moment et une heure après la pression n'était plus que de 4 atm. et la température était de 112°. L'appareil fut rechargé et maintenu à 112-114° jusqu'à pression constante. L'hydrogénation complète avait demandé en tout environ 90 min.

Dans cet essai il n'a été constaté aucune élévation spontanée de la pression. L'appareil après refroidissement, renfermait une masse solide, noire, présentant l'aspect de l'ébonite. Par filtration après fusion, le catalyseur est séparé de l'huile de ricin hydrogénée dont le point de fusion est de 86° et l'indice d'iode de 2. Les conditions de fabrication industrielle de ce produit, venaient d'être signalées par les brevets de Wilbuschewilsch (*loc. cit.*) et de Markel et Crosfield (brevet français n° 433.295).

La quantité d'hydrogène absorbé, mesurée d'après le volume de l'appareil et les indications du manomètre, ce qui est assez grossier comme mesure, était de 17l,5 ; avec la correction de température, on arrive sensiblement au chiffre de 14l,4 d'hydrogène susceptibles d'être absorbés par les 200 gr. d'huile.

Remarques générales sur l'hydrogénation.

Les deux premiers essais avaient été faits avec la quantité énorme de 10 0/0 de catalyseur, un nouvel essai fut fait avec 1 0/0, en traitant 180 gr. d'huile neuve par 20 gr. de l'hydro-huile de l'opération précédente, chargée de son catalyseur. L'essai a très bien marché, mais les vitesses d'hydrogénation ne sont nullement en rapport avec la proportion de catalyseur, puisque l'hydrogénation n'a demandé qu'un temps double bien que la proportion de catalyseur fut dix fois plus faible. Il est vrai qu'avec une pression constamment variable, il est difficile de tirer un rapport net, mais simplement une indication. J'ai d'ailleurs constaté ce point à diverses reprises dans les opérations sous pression et notamment dans l'hydrogénation des phénols; j'ai, d'autre part, vérifié le fait dans des opérations à la pression atmosphérique qui m'ont permis de faire des mesures, j'y reviendrai ultérieurement.

Le même essai, avec 1 0/0 de catalyseur, a été répété après quinze mois en partant de la même hydro-huile renfermant son nickel, il n'a donné lieu à aucune absorption d'hydrogène. Le catalyseur noyé dans l'hydro-huile de ricin avait donc, au bout de ce laps de temps, perdu toute son activité, tandis qu'un nickel de fabrication identique, mais conservé dans l'eau, avait gardé ses propriétés catalytiques, vis-à-vis de l'indigo, plus d'un an après sa fabrication (1).

De même, des essais ont été faits comparativement, dans les mêmes conditions que l'essai primitif, en prenant soit un cataly-

(1) André Brochet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1915, t. 17, p. 124.

seur vif directement immergé dans l'huile, soit un catalyseur immergé dans l'eau, filtré et séché. Ce dernier possède une activité beaucoup moins grande et il faut un temps au moins double pour obtenir le même résultat.

J'ai signalé que cette paresse du catalyseur, vis-à-vis d'autres produits hydrogénables, était due à l'agglomération pendant la dessiccation du produit humide (1).

Hydrogénation du ricinoléate de méthyle.

Ce produit a été préparé par la méthode de M. Haller : méthanolyse de l'huile de ricin et fractionnement dans le vide du liquide obtenu. L'hydrogénation se produit très bien en utilisant 20 gr. de nickel vif immergé dans 200 gr. de ricinoléate de méthyle (Eb. = 225-227° sous 15 mm.).

L'appareil a été chargé à 12 1/4 atm. et l'agitation commencée à la température ordinaire. Il n'y a pas d'action sensible à froid et la température s'élève peu à peu à 65°, en même temps que la pression s'élève à 13 1/4 atm. L'hydrogénation commence à ce moment, elle se poursuit très bien vers 105-106°. En supposant cette température et la pression constante, on peut admettre que la saturation totale du ricinoléate de méthyle par l'hydrogène demande moins d'une heure.

La quantité d'hydrogène absorbée correspond sensiblement à celle fixée par l'huile de ricin.

En admettant comme définitive la formule de constitution de l'acide ricinoléique (2) :

$$CH^3.(CH^2)^5.CH(OH).CH^2.CH=CH.(CH^2)^7.COOH$$

l'acide hydrogéné est l'acide λ-oxystéarique ou acide 12-octodécanoloïque auquel correspond le λ-oxystéarate de méthyle :

$$CH^3.(CH^2)^5.CH(OH.(CH^2)^{10}.COOCH^3$$

provenant de l'hydrogénation du ricinoléate de méthyle. Ce corps fond à 55°.

Hydrogénation de l'acide ricinoléique.

J'ai fait différents essais avec les produits commerciaux désignés sous le nom d' « acide sulforicinique ».

(1) André Brochet, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 1075.
(2) A. Haller et Brochet, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 496.

Le produit humide ne donne rien. A l'ouverture de l'appareil, le nickel a disparu. Il a été dissous, probablement du fait de l'acidité. Un nouvel échantillon du produit brut est séché, par chauffage dans une capsule de porcelaine. L'eau s'évapore. Il se forme un résidu charbonneux. Le liquide est décanté et 200 gr. sont utilisés avec 20 gr. de nickel vif. Aux environs de 100° et sous la pression de 10-15 atm., le liquide absorbe une quantité importante d'hydrogène, mais le produit visqueux ne se solidifie pas.

La solution commerciale dite de « sulforicinate de soude à 50 0/0 » absorbe également, dans les mêmes conditions, une certaine quantité d'hydrogène, environ 25 litres par kilogramme en donnant une masse de consistance plus ou moins savonneuse.

D'autre part, j'ai isolé l'acide ricinoléique brut par saponification de l'huile de ricin au moyen de la potasse alcoolique, après avoir chassé l'alcool au bain-marie, j'ai mis l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique, mais j'ai obtenu ainsi une émulsion irréductible, même en présence d'éther. J'ai alors ajouté de l'ammoniaque, puis de l'acide sulfurique en faisant ces opérations dans une boule à décanter, par déplacement, sans agitation. L'acide lavé à l'eau, de la même façon, a été chauffé au bain-marie pour enlever l'éther, puis dans le vide pour chasser l'humidité. J'ai obtenu finalement 270 gr. d'acide brut en partant de 300 gr. d'huile. 200 gr. de cet acide additionnés de 20 gr. de nickel vif absorbent facilement, vers 100-110°, sous pression, la quantité voulue d'hydrogène, en donnant directement un acide oxystéarique brut fondant à 75°.

Acide λ-oxystéarique.

On peut extraire facilement l'acide λ-oxystéarique :

$$CH^3.(CH^2)^5.CH(OH).(CH^2)^{10}.CO^2H$$

par saponification de l'oxystéarate de méthyle provenant de l'hydrogénation du ricinoléate, en chauffant au réfrigérant à reflux 10 gr. de produit, 5 gr. de potasse à l'alcool et 100 cc. d'alcool. L'alcool est chassé par distillation, l'acide précipité par l'eau acidulée et rincé à l'eau bouillante. Il fond à 81°.

Le produit brut obtenu au moyen de l'huile de ricin, soit par hydrogénation de l'acide ricinoléique brut, comme il a été dit plus haut, soit par saponification, puis acidification de l'hydro-huile de ricin, fond à 75°,

L'acide λ-oxystéarique est peu soluble dans l'alcool et l'éther,

les impuretés qui l'accompagnent dans l'acide brut, provenant du traitement direct de l'huile de ricin, sont au contraire plus solubles dans ces solvants et l'on peut ainsi retirer des produits à point de fusion plus bas.

Déshydrogénation de l'hydro-huile de ricin.

La récente communication de M. Mailhe sur la décomposition catalytique de l'huile de ricin (1) m'a amené à présenter l'ensemble du présent travail.

Il était vraisemblable *a priori* que les énormes oscillations de pression, plusieurs atmosphères, signalées précédemment, dans le premier essai, devait être due à une suite d'hydrogénations et de déshydrogénations successives dont la cause n'a pas été élucidée. Il y a lieu de noter également que le catalyseur a été absolument inactif dans la seconde phase de l'opération commencée cependant à froid. L'hypothèse de déshydrogénations a pu être facilement vérifiée au moyen du produit de la deuxième opération. En chauffant dans un tube à essai, le mélange d'hydro-huile avec son catalyseur, on constate immédiatement que le liquide mousse et qu'il se dégage de l'hydrogène en abondance.

Un essai a été fait sur 30 gr. dans un ballon de Wurtz.

La fusion du produit, très mauvais conducteur de la chaleur, demande un certain temps elle doit être faite au bain-marie, sinon la surchauffe au contact des parois occasionne un dégagement gazeux avant que tout le produit ne soit fondu.

Le produit fondu a été ensuite chauffé à feu nu, le thermomètre plongeant dans le liquide.

Le dégagement gazeux commence vers 150° et va en s'accélérant, dès le début, avec l'élévation de température. J'ai obtenu les volumes suivants :

150-220°	70cc
220-270	75
270-280	550
280-300	250
300-315	200
315-330	50
Total	1.195cc

Pour un écart de chauffe de plus de 100° pendant le dégagement gazeux, la moitié du gaz a été libérée entre 270° et 280°.

(1) A. Mailhe, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 35.

Le gaz dégagé est de l'hydrogène. La première portion s'enflamme difficilement en raison de l'air entraîné contenu primitivement dans l'appareil. Les autres brûlent bien, quelquefois la flamme est éclairante, sur les bords, d'une façon insignifiante. Certaines portions ont une légère odeur rappelant les carbures éthyléniques ou plutôt les dérivés actyliques qui se forment dans la distillation sèche de l'huile de ricin. En tout cas, il n'y a pas d'absorption sensible, ni par l'eau de brome, ni par la potasse.

Pendant la pyrogénation, il se dégage, surtout à la fin, une petite quantité de vapeur d'eau. Le produit obtenu finalement, ne correspond pas à l'huile de ricin primitive; c'est un produit solide, mou, fondant à 74° et ayant un indice d'iode de 20. D'ailleurs, tandis que l'huile de ricin absorbe environ 70 cc. d'hydrogène par gramme, la quantité dégagée par gramme d'hydro-huile n'est que de 40 cc. environ. Il existe donc un certain désaccord entre le volume d'hydrogène dégagé et l'élévation de l'indice d'iode.

J'ai fait à cette époque l'hydrogénation d'un grand nombre d'huiles en opérant presque toujours à 100-120°, très rarement jusqu'à 150°; j'ai constaté, d'autre part, que certaines huiles hydrogénées donnaient naissance à de l'hydrogène lorsqu'on les surchauffaient en présence de leur catalyseur. On voit d'après cela la difficulté de réalisation de certains brevets pris au début de l'hydrogénation des huiles et combien certaines indications relatives à l'emploi de températures élevées doivent être sujettes à caution. D'autre part, certains corps gras, chauffés avec du nickel actif fournissent également, comme les hydro-huiles, un dégagement gazeux à une température inférieure à celle de leur pyrogénation normale en donnant naissance à des corps à liaison éthylénique. Je n'ai pas poursuivi d'autres recherches dans cette voie.

(École de Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 52. — Décomposition des cétones aromatiques par M. Alphonse MAILHE.

(22.3.1923.)

Dans une note précédente, j'ai montré que les cétones aliphatiques se décomposent, au-dessus de 500°, en oxyde de carbone et résidus forméniques qui se scindent partiellement en donnant de l'hydrogène et des carbures éthyléniques et forméniques (1).

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 863.

J'ai examiné la manière dont se comportent les cétones aromatiques vis-à-vis du cuivre à des températures comprises entre 550 et 600°. Au lieu d'employer comme catalyseur du cuivre électrolytique, j'ai utilisé dans les réactions suivantes, de la tournure de cuivre.

1° *Acétophénone.* Les vapeurs d'acétophénone sont décomposées incomplètement vers 600°; elles fournissent un dégagement lent de gaz; du liquide recueilli qui est constitué surtout par de l'acétophénone non transformée, on peut isoler une petite quantité de *benzine.* Quant au gaz sa composition est la suivante :

	0/0
CO^2	3.0
C^nH^{2n}	22.5
C^nH^{2n+2}	0.5
CH^4	4.0
CO	32.0
H	38.0

On voit que l'acétophénone est relativement stable vis-à-vis du cuivre, puisque la majeure partie échappe à la décomposition.

Les traces d'anhydride carbonique proviennent de faibles quantités d'acide benzoïque que renfermait l'acétophénone. Celle-ci s'est scindée en trois groupes CO, C^6H^5, CH^3. Le résidu CH^3, à son tour, s'est dissocié en hydrogène et résidus CH^2, qui se sont unis pour donner l'éthylène, et les traces de méthane proviennent de l'hydrogénation de quelques résidus CH^3. On remarque l'absence d'hydrocarbures forméniques supérieurs.

2° *Propiophénone.* La propiophénone se décompose un peu plus aisément que l'acétophénone à 600-620°. Les gaz dégagés ont pour composition :

	0/0
CO^2	0.5
CO	40.0
C^nH^{2n}	18.2
C^nH^{2n+2}	6.0
CH^4	1.6
H	33.7

La rectification du liquide condensé montre qu'il s'est formé une petite quantité de benzine, mais la majeure partie de la propiophénone n'a pas été décomposée.

3° *Valérophénone.* La décomposition catalytique de la valérophénone, $C^6H^5COCH^2CH(CH^3)^2$, est encore plus facile que celle de la propiophénone.

Elle fournit en effet un dégagement gazeux plus abondant et, dans le liquide recueilli, la quantité de benzine est un peu plus importante.

La composition du gaz est la suivante :

	0/0
CO^2	1.3
CO	17.3
C^nH^{2n}	34.5
C^nH^{2n+2}	12.0
CH^4	18.9
H	16.0

Les carbures éthyléniques sont constitués surtout par de l'éthylène et du propylène. En barbotant dans du brome, les gaz ont fourni surtout du bromure d'éthylène (3 p), du bromure de propylène (2 p.) et 0 p. 5 environ de bromure d'isobutylène.

Ces trois exemples montrent que la dislocation des cétones aromatiques où CO est attaché au résidu C^6H^5, est d'autant plus aisée que la chaîne carbonée aliphatique est plus compliquée.

4° *Benzylméthylcétone.* Lorsqu'on dirige les vapeurs de benzylméthylcétone, $C^6H^5CH^2COCH^3$, sur du cuivre, chauffé entre 550 et 600°, on constate un dégagement de gaz abondant. Il a pour composition :

	0/0
CO^2	2.0
CO	45.6
C^nH^{2n}	6.0
C^nH^{2n+2}	1.0
CH^4	25.6
H	19.8

Le liquide recueilli laisse passer à la distillation un produit volatil. Il commence à bouillir à 90°. On le recueille jusqu'à 130°. Puis le thermomètre monte jusqu'au point d'ébullition de la cétone qui est passée en partie sans se transformer.

La partie volatile, traitée par le mélange sulfonitrique, fournit des cristaux fondant à 71°. C'est du dinitrotoluène.

La benzylméthylcétone s'est coupée en trois tronçons, CO, $C^6H^5CH^2$ et CH^3.

Le résidu méthyle a perdu à son tour de l'hydrogène, pour donner une petite quantité d'éthylène, du charbon, et d'autre part il s'est saturé en partie pour fournir du méthane.

Quant au résidu benzyle, il s'est saturé en donnant du toluène.

Mais le début de la distillation du produit liquide recueilli (90°) montre qu'il s'est égrené partiellement en donnant un peu de benzine.

5° *Benzyléthylcétone.* Cette cétone, $C^6H^5CH^2COCH^2CH^3$, se décompose à 600°, d'une manière à peu près identique à la précédente. Elle se scinde partiellement en produits gazeux, et dans le liquide condensé on peut isoler le toluène identifié par son dérivé dinitré.

Les gaz ont la composition suivante :

	0/0
CO^2	1.0
CO	46.5
C^nH^{2n}	18.0
C^nH^{2n+2}	10.5
CH^4	24.0
H	0.0

6° *Benzylisopropylcétone.* La décomposition de la *benzylisopropylcétone*, $C^6H^5CH^2COCH(CH^3)^2$, sur du cuivre en tournure à 570-580°, conduit à la formation d'une notable proportion de *toluène*, accompagné d'un peu de benzine. En même temps, il y a égrènement plus ou moins profond de la chaîne carbonée aliphatique, $CH(CH^3)^2$, avec formation de propylène, d'éthylène, d'oxyde de carbone et d'une faible quantité de méthane.

Le gaz qui se dégage pendant la catalyse de la benzylisopropylcétone a la composition suivante :

	0/0
CO^2	2
C^nH^{2n}	13
CO	33
CH^4	3
H^2	49

La molécule de cétone s'est dédoublée en trois tronçons, $C^6H^5CH^2$, CO et $CH(CH^3)^2$.

Le résidu isopropyle, s'est isomérisé partiellement en prolylène $CH^3CH=CH^2$ avec perte d'hydrogène qui a saturé le groupe benzyl pour donner du toluène. Une autre portion du résidu a donné de l'éthylène, de l'hydrogène, des résidus CH^2 qui, en se saturant, ont formé du méthane.

7° *Benzylisobutylcétone.* Cette cétone s'est comportée comme la précédente au contact du cuivre à 580°. Elle a fourni une proportion importante de toluène accompagné d'une certaine dose de

benzine. Il s'est dégagé en même temps un gaz à haut pouvoir éclairant, ayant pour composition :

	0/0
CO^2	3
C^nH^{2n}	28
C^nH^{2n+2}	5
CO	50
H	14

Les carbures éthyléniques, constitués par de l'isobutylène, du propylène et de l'éthylène, ont pris naissance par un processus identique à celui qui a fourni les carbures éthyléniques de la cétone précédente. Ici, c'est le résidu isobutyle, $CH^2CH(CH^3)^2$, qui a subi l'égrènement; il a donné les divers carbures éthyléniques et la petite quantité de carbures forméniques trouvés dans les gaz.

8° *Dibenzylcétone*, $(C^6H^5CH^2)^2CO$. La dibenzylcétone subit une destruction très avancée au contact du cuivre à 580°. Le gaz dégagé a pour composition :

	0/0
CO^2	6
CO	22
C^nH^{2n}	6
H^2	66

Le produit condensé est formé de toluène. On le sépare aisément par distillation fractionnée. Les portions élevées, bouillant au-dessus de 260°, se prennent en partie par refroidissement en cristaux fondant à 103-105°. Ils sont peu solubles à froid dans l'alcool, mais solubles à chaud, et cette solution présente une fluorescence bleue très nette.

Le point de fusion est uu peu trop élevé pour correspondre au phénanthrène et trop faible par rapport à celui du fluorène. Il y a lieu d'obtenir une quantité plus grande de produits pour définir le composé. C'est ce que nous nous proposons de faire.

9° *Cinnamyléthylcétone*, $C^6H^5CH^2CH^2COCH^2CH^3$. Cette cétone bout à 244°. Elle se décompose très facilement sur le cuivre à 560-570°, en fournissant un liquide constitué surtout par de l'*éthylbenzène*, accompagné d'un peu de toluène. En même temps, il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme éclairante. Sa composition est la suivante :

	0/0
CO^2	3
CO	53
C^2H^4	13
CH^4	27
H^2	4

Conclusions. — La décomposition des cétones aromatiques au contact de la tournure de cuivre à 550-600°, se fait d'une manière rigoureusement identique à celle des cétones aliphatiques. Elles se scindent régulièrement en trois tronçons, une molécule d'oxyde de carbone et les deux résidus qui lui sont attachés.

Le résidu aromatique se complète avec de l'hydrogène pour donner un hydrocarbure aromatique, benzine, toluène, éthylbenzène. Le résidu forménique fournit par égrènement, lorsqu'il est trop compliqué, les carbures éthyléniques inférieurs en même temps qu'une certaine dose de méthane.

Mais il y a une différence de stabilité entre les diverses cétones que nous avons étudiées.

Celles qui ont le groupe cétonique attaché directement au noyau sont beaucoup plus difficiles à décomposer que celles dans laquelle CO est attaché au noyau par l'intermédiaire d'un résidu CH^2 ou $-CH^2-CH^2$.

Les cétones dérivées de l'acide benzoïque, de formule générale $C^6H^5CO.R$, sont beaucoup plus stables, vis-à-vis des catalyseurs, que les cétones dérivées de l'acide phénylacétique, $C^6H^5CH^2COR$, ou de l'acide hydrocinnamique, $C^6H^5CH^2CH^2COR$.

Et cette différence de stabilité se retrouve dans les cétones symétriques dérivant de ces acides. Tandis que la *dibenzylcétone*, $(C^6H^5CH^2)^2CO$, se décompose très facilement vers 570-580°, la *benzophénone*, $(C^6H^5)^2CO$, résiste à toute décomposition sensible au contact du cuivre, au-dessus de 650°.

N° 53. — Sur les préparations des homologues de l'isatine : préparation de la méthyl-7-bromo-5-isatine; par Mlle Marcelle RESSY et Andréi P. ORTODOCSU.

(29.1.1923.)

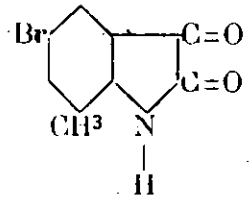
Etant donnée l'importance de l'isatine comme matière première dans la préparation de l'indigo, de nombreuses synthèses en ont été réalisées. Celle de Staudinger est particulièrement remarquable, car elle donne l'isatine en partant de l'aniline, du chloral et du chlorhydrate d'hydroxylamine. C'est une synthèse analogue que nous avons effectuée en partant des homologues bromés de l'aniline.

Il n'est pas besoin d'insister sur l'importance des dérivés de l'indigo et de leurs synthèses; tous sont de bons colorants et les plus importantes matières colorantes à la cuve. Ce qui est intéres-

sant aussi, c'est que l'introduction des halogènes a pour effet d'augmenter la solidité déjà si grande de ces colorants, ainsi que leur vivacité; mais pour ronger les teintes produites, on est obligé de se servir d'un rongeant chloraté beaucoup plus fort qu'avec l'indigo.

D'après Nietzki, la couleur s'approfondit d'autant plus qu'on augmente le poids moléculaire de la substance; c'est dans ce but que nous avons cherché à obtenir des isatines de poids moléculaire plus élevé. La bromuration étant plus aisée que la chloruration, il est intéressant de préparer de nouveaux homologues bromés de l'isatine. Nous avons donc étudié cette question au point de vue bibliographique, et nous nous sommes rendu compte que la bromuration des dérivés méthylés de l'isatine n'a pas encore été effectuée.

C'est ainsi qu'en partant de l'orthotoluidine, nous avons obtenu la méthyl-7-bromo-5-isatine :



F. 240°, en prismes orangé rouge foncé, très brillants, peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, très solubles dans l'éther et l'alcool; elle se dissout en violet intense dans l'acide sulfurique; dans la soude il se forme un bromométhylisatate de sodium, jaune brun en solution, qui laisse précipiter l'isatine bromométhylée par un acide, propriété utilisée dans la purification.

La marche de l'opération est la suivante :

I. *Bromuration.* — On sait que les auxochromes facilitent l'introduction dans le noyau de plusieurs groupements; comme nous ne devons introduire qu'un seul groupement, et pour qu'il ne se substitue pas dans l'amidogène, nous acétylons.

La préparation de l'acétyl-*o*-toluide à l'aide de l'acide acétique cristallisable, est longue, nous avons préféré avoir recours à l'acétylation par l'anhydride acétique. Nous avons obtenu l'acétyl-*o*-toluide en longues aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, F. 107°.

Nous avons essayé aussi la benzoylation et nous avons obtenu le dérivé benzoylé en paillettes blanches, F. 142°.

Par bromuration en solution acétique à l'aide de la quantité

calculée de brome, on obtient, après précipitation dans l'eau, l'acéto bromo-*o*-toluide en flocons incolores, qui, après plusieurs cristallisations, fondent à 156°,7 au bloc Maquenne.

La bromuration de la benzoyl-*o*-toluidine, d'une manière analogue, donne un corps blanc pailleté, F. 115°, sur lequel nous n'avons trouvé aucun renseignement, et qui paraît n'avoir pas été préparé.

Le brome introduit dans la molécule est orienté en para de NH^2, qui a une importance plus grande que CH^3.

Nous avons ensuite saponifié à la potasse alcoolique, et séparé l'orthobromotoluidine obtenue, par entraînement à la vapeur d'eau. C'est un corps solide, blanc, dur, qui, après cristallisation, donne des octaèdres blancs, fusibles à 57°; peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

II. *Cyclisation.* — En vue d'effectuer la condensation nous avons préparé le chlorhydrate de la mono-*o*-toluidine. Nous faisons ensuite 3 solutions :

a) Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine;

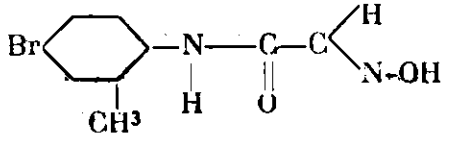
b) Une solution de chlorhydrate orthotoluidine bromée;

c) Une solution d'hydrate de chloral.

On verse la solution *a* dans *b*, et porte la solution 1/4 h. au bain-marie, en évitant de dépasser 75°; nous ajoutons ensuite par petites portions la solution *c* et nous chauffons 1 h. environ, en évitant une trop grande élévation de température; il précipite un produit brun, résultant de l'action de l'oxime du chloral sur le chlorhydrate de l'*o*-toluidine bromée, que nous purifions par dissolution dans une solution concentrée de NaOH, filtrant pour séparer les impuretés, et redissolvant dans la quantité juste nécessaire d'alcool. Il cristallise un corps jaune foncé qui n'est autre que la dibromo-di-*o*-crésylamidine de l'oxime de l'acide glyoxalique, qui, par hydrolyse, donne l'isonitroso-bromo-acétyl-*o*-toluidine (I), F. 181°.

Traité par l'acide sulfurique à chaud, il donne une dissolution d'un violet intense qui devient violet bleu foncé par chauffage prolongé.

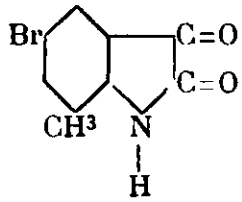
(I)



Cette solution, projetée dans l'eau, donne un corps rouge, qui, après purification, cristallise en longs prismes rouge foncé vus au

miscroscope, c'est la *méthyl-7-bromo-5-isatine* (II), F. 240°, en prismes orangé rouge foncé, très brillants.

(II)



Elle a été caractérisée par la *phénylhydrazone* : aiguilles brunes fondant à 252°, et par l'*oxime* fondant à 249°, soluble dans une solution de soude, d'où l'oxime est remise en liberté, par action d'un acide.

Analyse. — Subst, 0gr,1923; volume de N, 10 cc.; temp., 18°; pression 741 mm. — *Calculé* : 5,72 0/0. — Théorie pour $C^9H^6O^2BrN$: N 0/0, 5,82. — Subst., 0gr,492; Br, 0gr,1613; Br 0/0, 32,79. — Théorie pour $C^9H^6O^2BrN$: Br 0/0, 33,33.

Ce qu'il faut remarquer, c'est la coloration plus profonde de la méthyl-7-bromo-5-isatine, par rapport à celle de l'isatine ordinaire : nous avons accumulé les auxochromes, nous avons élevé le poids moléculaire.

Nous avons d'autre part préparé l'isatine méthylée, sa teinte ne diffère que très peu de celle de l'isatine ordinaire. On peut donc affirmer que c'est l'action du brome qui a concouru presque seule à l'approfondissement de la teinte vers le rouge.

N° 54. — Mode de préparation de quelques iodobismuthates d'alcaloïdes cristallisés; par MM. Maurice FRANÇOIS et Louis Gaston BLANC.

(10.3.1923).

Comme suite à notre précédente note, nous donnerons ici une description succincte de la préparation de chacun des iodobismuthates cristallisés d'alcaloïdes que nous avons obtenus, après avoir indiqué une méthode permettant d'en faire une analyse exacte.

I. Méthode d'analyse.

Il est connu depuis longtemps que les solutions de potasse, de soude et d'ammoniaque décomposent les iodobismuthates des alcaloïdes; le bismuth passe à l'état d'oxyde, l'iode à l'état d'iodure alcalin et l'alcaloïde est libéré. Il est admis qu'on peut extraire l'alcaloïde en agitant le produit de cette réaction avec un dissolvant approprié, par exemple, le chloroforme.

Toutefois, quand on veut, sur ces données, passer à une détermination quantitative précise, on reconnaît que cette réaction des alcalis, qui de prime abord parait séduisante, ne suffit pas. L'oxyde de bismuth produit reste mélangé d'oxyiodure, quoi qu'on fasse; il en résulte que, si l'on veut recueillir cet oxyde sur un filtre et le calciner pour peser le bismuth à l'état d'oxyde anhydre, on obtient des chiffres trop forts du fait de l'iode retenu. Corrélativement, le dosage de l'iode pèche par défaut. Enfin, si, en agitant avec du chloroforme un mélange hétérogène d'oxyde de bismuth précipité, d'iodure de sodium dissous et d'alcaloïde, on peut en retirer une partie de l'alcaloïde, on reconnaîtra que l'extraction quantitative de l'alcaloïde ne peut se faire que sur une solution limpide.

Nous avons donc dû créer une méthode plus exacte. La première condition à réaliser nous a semblé être d'amener la matière à analyser à l'état de dissolution. Nous y arrivons en traitant l'iodobismuthate par une solution de tartrate de soude avec soude en excès, pour être plus précis, par un mélange d'une solution d'acide tartrique et d'une solution de soude en excès. Par simple contact à froid, l'iodobismuthate est décomposé. Le bismuth passe transitoirement à l'état d'oxyde, puis, bientôt, à l'état d'émétique de bismuth très soluble; l'iode passe à l'état d'iodure de sodium et l'alcaloïde devient libre. Cet alcaloïde se sépare généralement sous forme pâteuse ou sous forme solide; mais, bien souvent aussi, il se dissout, ce qui se produit s'il est soluble dans l'eau ou soluble dans la soude; c'est le cas pour la caféine, la théobromine, la nicotine, la morphine, etc. Dans ces cas, le traitement de l'iodobismuthate par le tartrate de soude additionné de soude donne une liqueur parfaitement limpide et incolore, ce qui est très favorable pour la suite des opérations. Ce résultat acquis, les dosages deviennent assez faciles; l'iode peut être précipité directement de la liqueur par l'azotate d'argent; l'alcaloïde peut être extrait par un dissolvant neutre ou isolé par distillation s'il est volatil; le bismuth peut être précipité à l'état de sulfure que l'on transforme en azotate, puis en oxyde.

Voici exactement la technique suivie.

Bismuth. — L'iodobismuthate ayant été pulvérisé et séché sur l'acide sulfurique, la prise d'essai, voisine de $0^{gr},500$, est déposée dans un petit mortier de verre. D'autre part, on fait dans une petite éprouvette graduée, un mélange de 5 cc. de solution de soude bien exempte de chlore à 30 gr. NaOH par 100 cc. et de 5 cc. de

solution d'acide tartrique à 20 gr. par 100 cc., produisant ainsi une solution de tartrate de soude fortement alcaline. On verse quelques gouttes de ce mélange sur l'iodobismuthate pour en faire une pâte, on triture quelques minutes, puis on délaie en ajoutant le reste du mélange. Comme il a été dit déjà, l'iode passe à l'état d'iodure de sodium, le bismuth à l'état d'émétique de bismuth soluble et l'alcaloïde est mis en liberté. Le liquide est décanté sur un petit filtre sans plis disposé au-dessus d'une fiole conique de 125 cc.; l'alcaloïde, s'il est insoluble, est broyé plusieurs fois avec de l'eau; toutes les eaux de lavage sont jetées sur le filtre.

A ce liquide filtré on ajoute 1gr,50 de monosulfure de sodium récent, dissous dans 15 cc. d'eau, ce qui produit un précipité noir de sulfure de bismuth. Après 5 minutes, on ajoute 30 cc. d'une solution d'acide sulfurique à 100 gr. par litre. On s'assure que la réaction est acide; on bouche la fiole et abandonne au repos 24 heures pour permettre au soufre de se rassembler.

Ce temps écoulé, on dispose un petit filtre sans plis au-dessus d'une fiole conique de 250 cc., on y fait passer le sulfure noir et fait quatre à cinq lavages de la fiole et du filtre.

Le sulfure étant égoutté, on perce le filtre avec une baguette de verre, et, au moyen d'un jet de pissette, on fait tomber le sulfure de bismuth dans la fiole conique de 125 cc. où il s'était formé. On emploie à cet effet environ 50 cc. d'eau. Au sulfure en suspension, on ajoute 30 cc. d'acide azotique pur. Le tout est porté sur le bain-marie pendant 1 heure. Le sulfure est attaqué; il se forme de l'azotate de bismuth dissous et du soufre ayant une couleur gris sale. Malgré son aspect, ce soufre ne retient pas de bismuth.

Après refroidissement, la solution est filtrée sur un petit filtre sans cendres, puis le filtre est lavé avec de l'eau additionnée d'un dixième d'acide azotique. La solution d'azotate de bismuth est évaporée à siccité dans une capsule à incinération tarée de 7 cm. de diamètre, puis le résidu d'azotate de bismuth est calciné. Il reste de l'oxyde de bismuth anhydre que l'on pèse.

On transforme en bismuth en multipliant le poids trouvé par 0,8965.

L'azotate formé dans ces conditions n'est pas souillé de sulfate de bismuth. Mais, s'il l'était, les résultats resteraient exacts, le sulfate de bismuth étant décomposé par une température élevée (1).

(1) Il arrive quelquefois que l'azotate neutre de bismuth retient un peu de matière organique et qu'au moment où il subit l'action de la chaleur, il se produise une légère déflagration. Il semble que cela soit dû à ce que le sulfure de bismuth retient énergiquement l'alcaloïde.

Iode. — Le dosage de l'iode est pratiqué sur une autre prise d'essai voisine de 0gr,500. On opère, comme pour le dosage du bismuth, le traitement de l'iodobismuthate par un mélange de solution d'acide tartrique et de soude à réaction alcaline et réunit le liquide filtré et les liqueurs de lavage dans une fiole conique de 250 cc. On précipite l'iode à l'état d'iodure d'argent et fait la pesée de l'iodure d'argent sur double filtre équilibré ou de toute autre façon.

Mais il faut observer certaines précautions. La liqueur obtenue est alcaline. Il faut bien se garder de l'aciduler, car on reproduirait l'iodobismuthate d'alcaloïde; il faut donc faire la précipitation de l'iode en liqueur alcaline. En plus, si l'on veut que tout l'iode soit précipité et qu'au moment de l'acidulation par l'acide azotique, l'iodobismuthate ne réapparaisse pas, il faut ajouter beaucoup d'azotate d'argent, celui-ci étant dépensé tant pour la précipitation de l'iode que pour la saturation de la soude libre.

On ajoute donc au liquide alcalin 20 cc. de solution d'azotate d'argent à 10 0/0, soit 2 gr. d'azotate d'argent; il se produit un précipité mixte d'oxyde et d'iodure d'argent de couleur grise. On ajoute alors 30 cc. d'acide azotique; l'oxyde d'argent se dissout et on voit apparaître l'iodure d'argent, souvent de teinte rosée. On porte la fiole conique sur le bain-marie bouillant et on l'y laisse 1 heure. Repos de 24 heures, filtration, etc. Pesée de l'iodure d'argent.

Les résultats sont très exacts.

Alcaloïde. — Le traitement de l'iodobismuthate par le mélange à réaction alcaline d'acide tartrique et de soude est particulièrement avantageux pour le dosage des alcaloïdes, qui, sous l'influence de cette réaction deviennent libres. Nous avons déjà dit que, suivant leurs propriétés, ils se séparent de la solution d'émétique de bismuth à l'état pâteux ou solide, s'ils sont insolubles, ou demeurent dissous s'ils sont solubles dans l'eau ou dans la soude.

On opère évidemment ce dosage sur une troisième prise d'essai que l'on traite par le mélange de solution d'acide tartrique et de solution de soude à réaction alcaline. Suivant leurs propriétés, on conduit le dosage des alcaloïdes de quatre façons différentes.

a) *L'alcaloïde est insoluble dans le milieu et il est fixe.* — Ce sera par exemple le cas de la quinine, de l'atropine, de la sparteïne. On fait passer dans une ampoule à décantation le produit de l'action de la solution tartrique (liquide et alcaloïde) en s'aidant d'un jet de pissette. On épuise quatre fois par le chloroforme.

Le chloroforme d'épuisement est filtré, puis abandonné à l'évaporation spontanée à froid dans un cristallisoir taré. On pèse l'alcaloïde après dessiccation sur l'acide sulfurique.

La caféine, bien que se dissolvant dans le milieu, est dosée de même.

b) *L'alcaloïde est soluble dans le milieu et il est fixe.* — C'est le cas de la morphine et de la théobromine qui, non seulement se dissolvent dans la soude, mais contractent avec elle des combinaisons stables. Les solutions sodiques de ces deux alcaloïdes ne cèdent pas l'alcaloïde aux dissolvants neutres, inconvénient auquel s'ajoute le fait que les dissolvants neutres, le chloroforme en particulier, ne dissolvent que des quantités très minimes de ces deux alcaloïdes.

On a tourné la difficulté de la façon suivante. La solution tartrique alcaline est introduite dans un appareil à épuisement continu par perforation, de MM. Fayolle et Lormand, pour liquides plus lourds que l'eau, avec du chloroforme. On ajoute une solution de 3 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque dans 15 cc. d'eau, ce qui transforme la solution sodique en solution ammoniacale susceptible de céder l'alcaloïde au dissolvant. On dispose au-dessous de l'appareil une fiole conique tarée garnie de chloroforme et on épuise pendant 20 heures.

L'évaporation du chloroforme vers 60° laisse l'alcaloïde que l'on pèse après dessiccation.

c) *L'alcaloïde est soluble dans le milieu et il est volatil.* — C'est le cas de la nicotine et aussi des amines telles que l'aniline, la pyridine, la quinoléine, etc. Dans ce cas, on fait passer dans un ballon le produit limpide résultant de l'action du mélange tartrique sur l'iodobismuthate; on l'additionne d'eau et on distille. On recueille l'alcaloïde libre (nicotine) ou on le reçoit dans de l'acide chlorhydrique dilué (aniline, pyridine, quinoléine) pour le doser par des méthodes appropriées, celles de MM. Bertrand et Javillier pour la nicotine, celles que l'un de nous a données pour l'aniline et la pyridine.

d) *L'alcaloïde est altéré par la soude.* — Ce sera le cas de la pilocarpine. La pilocarpine est transformée en acide pilocarpinique par un contact de quelques minutes avec la soude; le chloroforme n'enlève rien à une telle solution. Le traitement par le mélange d'acide tartrique et de soude en excès ne peut donc être appliqué. On est obligé de traiter la prise d'essai d'iodobismuthate par 5 cc. d'ammoniaque étendue de 15 cc. d'eau, de séparer l'oxyde de

bismuth par le filtré et d'épuiser la solution ammoniacale par le chloroforme, si l'on veut en extraire la pilocarpine.

Description des modes de préparation des iodobismuthates cristallisés.

Cette description s'impose parce que les concentrations des solutions d'alcaloïdes mises en jeu varient avec la solubilité de l'iodobismuthate d'alcaloïde et que la méthode générale n'a pas toujours pu être suivie. Pour abréger, nous désignerons les solutions d'iodobismuthate de potassium ou de sodium employées sous les noms de réactif I, réactif II et réactif III, sans répéter leur composition qui a été donnée dans la note précédente. Il reste entendu que les cristaux obtenus ont été recueillis comme il a dit dans la note sur les iodomercurates et séchés huit jours à l'air libre et huit jours sous une cloche garnie de potasse pour les débarrasser d'acide chlorhydrique.

Iodobismuthate de caféine.

Dans un ballon à fond plat d'un litre et demi, on met 500 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif II. Réactif acide à base de carbonate de bismuth); on place le ballon sur le bain-marie bouillant et chauffe jusqu'à ce que le liquide ait atteint 95°. Il est important que ce liquide soit très chaud.

D'autre part, dans un ballon semblable, on place 500 cc. d'une solution de caféine comprenant $2^{gr},50$ de caféine, 150 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour compléter 500 cc. On porte à l'ébullition naissante à feu nu.

Les deux liquides étant très chauds, on verse la seconde solution dans la première en agitant. On obtient un mélange très limpide. On ferme le ballon avec un tampon de coton et on l'enferme aussitôt dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Il s'est déposé abondamment de petits cristaux rouge grenat que l'on recueille comme il a été dit pour les iodomercurates des alcaloïdes (1) et sèche huit jours à l'air libre et huit jours sous une cloche garnie de potasse pour éliminer l'acide chlorhydrique libre.

Rendement : 18 gr.

Le corps obtenu a pour composition $(BiI^3)^4(C^8H^{10}N^4O^2.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 25.34; Iode 0/0 57.37; Caféine 0/0 16.99. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^8H^{10}N^4O^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 25.12; Iode 0/0 57.50; Caféine 0/0 17.57.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 1214.

Iodobismuthate de théobromine.

Dans un ballon à fond plat d'un litre et demi, on a placé 500 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif II. Réactif acide à base de carbonate de bismuth) et chauffé sur le bain-marie jusqu'à 95°.

D'autre part, dans un ballon semblable, on a mis 500 cc. d'une solution de théobromine comprenant 5 gr. de théobromine, 150 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour compléter 500 cc. On a chauffé à feu nu jusqu'à ébullition commençante.

Les deux solutions étant bien chaudes, on a versé la seconde dans la première; on a obtenu un mélange limpide que l'on a réchauffé légèrement et enfermé dans la marmite norvégienne pendant huit jours.

Les cristaux obtenus sont recueillis et séchés avec les précautions que nous avons déjà indiquées.

Rendement : 37 gr.

Ces cristaux ont pour composition $(BiI^3)^4(C^7H^8N^4O^2.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 25.57; Iode 0/0 58.25; Théobromine 0/0 15.99. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^7H^8N^4O^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 25.38; Iode 0/0 58.13; Théobromine 0/0 16.48.

Iodobismuthate de nicotine.

On a mis dans un ballon à fond plat de deux litres et demi un litre de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif à base de sous-azotate de bismuth) préparé le jour même, c'est-à-dire bien exempt d'iode libre. On porte sur le bain-marie et y laisse assez longtemps pour que la température de 95° soit sûrement atteinte.

Dans un second ballon, on a chauffé à feu nu jusqu'à l'ébullition naissante un litre d'une solution acide de nicotine comprenant $0^{gr},80$ de nicotine pure (base), 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour compléter un litre.

Les deux solutions étant très chaudes, on verse en agitant la seconde dans la première et on enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Dessiccation avec les précautions indiquées.

Rendement : 10 gr.

Les cristaux rouge grenat obtenus ont pour composition $(BiI^3)^3.C^{10}H^{14}N^2.HI$.

Trouvé : Bismuth 0/0 28.46; Iode 0/0 61.03; Nicotine 0/0 10.80. — *Calculé* pour $(BiI^3)^3.C^{10}H^{14}N^2.HI$: Bismuth 0/0 28.33; Iode 0/0 60.55; Nicotine 0/0 11.03.

Iodobismuthate de spartéine.

La préparation de cet iodobismnthate a été faite d'une façon un peu spéciale.

On chauffe jusqu'à 95° sur le bain-marie dans un ballon de deux litres et demi, un litre d'une solution d'iodobismuthate de sodium comprenant : 50 gr. de carbonate de bismuth, 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré, 225 gr. d'iodure de sodium et q. s. d'eau pour compléter un litre.

D'autre part, on chauffe dans un autre ballon jusqu'à l'ébullition commençante, un litre d'une solution comprenant $0^{gr},50$ de sulfate de spartéine, 500 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour compléter un litre.

Ces préparatifs étant faits et les liquides étant bien chauds, on verse d'abord dans la solution d'iodobismuthate alcalin, 200 cc. d'alcool à 95°, puis, en agitant la solution de spartéine.

On obtient un liquide limpide que l'on enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Les cristaux sont recueillis et desséchés comme il a été indiqué.

Rendement : 3 gr.

Il ressort des conditions de préparation et du rendement que l'iodobismuthate de spartéine est particulièrement peu soluble, même dans une liqueur très riche en acide chlorhydrique.

Les cristaux sont d'un rouge pourpre très foncé à l'œil nu et presque opaques par transparence au microscope, tandis que la plupart des iodobismuthates présentent au microscope par transparence une très belle coloration rouge orangé.

Ces cristaux ont pour composition $(BiI^3)^3.C^{15}H^{16}N^2.HI$.

Trouvé : Bismuth 0/0 30.15; Iode 0/0 59.45; Spartéine 0/0 10.47. — *Calculé* pour $(BiI^3)^3.C^{15}H^{16}N^2.HI$: Bismuth 0/0 29.30; Iode 0/0 59.65; Spartéine 0/0 10.99.

Iodobismuthate d'arécoline.

Dans un ballon de deux litres et demi, on a introduit un litre de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth) et porté à 95° sur le bain-marie.

D'un autre côté, dans un second ballon semblable, on a placé un litre d'une solution comprenant 5 gr. de bromhydrate d'arécoline, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre et on a porté cette solution à 95°.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant et on obtient un mélange limpide que l'on enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Dessiccation comme il a été déjà dit.

Rendement : 20 gr.

Les cristaux d'un rouge foncé sont longs de 4 à 5 mm. et très brillants; ils ont pour composition $(BiI^3)^4(C^8H^{13}NO^2.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 26.14; Iode 0/0 59.47; Arécoline 0/0 13.95. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^8H^{13}NO^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 25.95; Iode 0/0 59.43; Arécoline 0/0 14.50.

Iodobismuthates de pilocarpine. — Nous avons préparé, après de nombreux essais infructueux, deux iodobismuthates de pilocarpine cristallisés, l'un que nous désignerons sous le nom d'iodobismuthate rubis parce que, sous le microscope, il se montre en tables rectangulaires d'un rouge rubis très riche par transparence, l'autre, que nous désignerons sous le nom d'iodobismuthate rouge orangé, son aspect sous le microscope ne différant guère de celui des autres iodobismuthates cristallisés.

La difficulté de la préparation de ces iodobismuthates cristallisés résulte de ce qu'ils se déposent à l'état de globules liquides au-dessous de 100°. Leur préparation a exigé des procédés très spéciaux.

Iodobismuthate de pilocarpine rubis.

Le corps cristallisé que nous avons obtenu résulte de la transformation en cristaux des globules liquides d'abord déposés. D'après nos expériences, cette transformation se fait vers 72° dans le milieu liquide que nous avons employé.

Dans une fiole conique de 250 cc., on dispose une solution composée de 0gr,400 d'azotate de pilocarpine, 2 cc. d'acide azotique pur à 40° B et q. s. d'eau pour parfaire 200 cc. La fiole chargée d'une bague de plomb est disposée sur un double fond dans un bain-marie contenant au moins dix litres d'eau de façon que son refroidissement soit lent.

On porte l'eau à l'ébullition. Lorsque la solution de pilocarpine a pris la température de 95° environ, on y verse en une seule fois, sans agiter, 40 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium. (Réactif I. Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth). On bouche avec un tampon de coton et abandonne dans l'immobilité au refroidissement lent (environ 1° par 5 minutes).

Après 24 heures, on trouve des cristaux de couleur pourpre

foncé à l'œil nu, rouge rubis par transparence au microscope, que l'on recueille et sèche à la façon ordinaire.

Rendement : 3 gr.

Il ont pour composition : $(BiI^3)^3(C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^2$.

Trouvé : Bismuth 0/0 25.70; Iode 0/0 57.16; Pilocarpine 0/0 16.74. — *Calculé* pour $(BiI^3)^3(C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^2$: Bismuth 0/0 25.38; Iode 0/0 57.27; Pilocarpine 0/0 17.05.

Iodobismuthate de pilocarpine rouge orangé.

Dans la préparation de ce corps, qui se fait entièrement à froid, il y a transformation spontanée des globules liquides de l'iodobismuthate en cristaux. Cette transformation, d'abord lente, s'accélère quand les germes cristallins sont devenus assez abondants dans le milieu.

Dans une fiole conique de 500 cc., on introduit 200 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth); on y ajoute 1 cc. d'acide azotique à 40° B. D'autre part, on prépare une solution de pilocarpine comprenant : 1 gr. d'azotate de pilocarpine, $0^{cc},5$ d'acide azotique et q. s. d'eau pour faire 100 cc.

Le premier jour, on fait tomber dans la première solution (réactif) 5 cc. de la solution de la pilocarpine et agite. On obtient un faible précipité amorphe.

Le second jour, on ajoute de nouveau 5 cc. de la solution de pilocarpine ; il se forme un précipité permanent qui demeure amorphe.

Une addition de 5 cc. de solution de pilocarpine est faite le troisième jour. A partir de ce moment, on constate une transformation des globules constituant le précipité en cristaux très bien formés.

Le quatrième jour, une nouvelle addition de 5 cc. de solution de pilocarpine produit un précipité amorphe qui se transforme en cristaux en quelques heures.

A partir de ce moment, on fait une addition journalière de 10 cc. de la solution de pilocarpine jusqu'à épuisement de la provision.

24 heures après la dernière addition, les cristaux sont séparés de leur eau-mère et séchés suivant le procédé déjà indiqué.

Rendement : $6^{gr},50$.

Ces cristaux ont pour composition $(BiI^3)^4(C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^3$:

Trouvé : Bismuth 0/0 24,23 ; Iode 0/0 56.63 ; Pilocarpine 0/0 18.14. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 24.73; Iode 0/0 56.62; Pilocarpine 0/0 18.54.

Iodobismuthate d'atropine.

La préparation de cet iodobismuthate est très spéciale. Elle se fait à froid et est basée sur le principe suivant. On obtient à froid, grâce à une forte addition d'alcool, un mélange limpide de solution d'iodobismuthate de potassium et de solution d'atropine. La limpidité est due à la présence de l'alcool. Si l'alcool disparaît par évaporation lente, l'iodobismuthate d'atropine se dépose à l'état cristallisé. Pour atteindre ce but, l'évaporation de l'alcool doit être très lente au début, c'est-à-dire jusqu'au moment où les germes cristallins sont abondants.

On se procure un cristallisoir de forme haute, dit conserve, de la contenance de deux litres. La forme a une grande importance. On commence par y introduire 200 cc. de solution neutre d'iodobismuthate de sodium (Réactif III. Réactif neutre à base de bismuth métallique et d'iodure de sodium), X gouttes d'acide chlorhydrique concentré et 200 cc. d'eau (1). On ajoute alors 500 cc. d'alcool à 95°, puis, en agitant vivement au moyen d'une baguette de verre, une solution neutre d'atropine comprenant $0^{gr},800$ de sulfate d'atropine et 400 cc. d'eau.

On couvre la conserve d'un papier à filtrer en simple épaisseur pour diminuer la vitesse d'évaporation de l'alcool au début et on marque par un trait ou une bande de papier collé le niveau du liquide. Après 5 jours, on retire le papier et on abandonne la préparation à l'évaporation spontanée pendant 45 jours. Pendant ce temps, le volume du liquide diminue de moitié tandis que la quantité de cristaux augmente.

On recueille et sèche les cristaux à la façon ordinaire.

Rendement : 3 gr.

Ces cristaux ont pour composition $(BiI^3)^4(C^{17}H^{23}NO^3.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 23.25; Iode 0/0 58.83; Atropine 0/0 23.75. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^{17}H^{23}NO^3.HI)^3$: Bismuth 0/0 23.06; Iode 0/0 52.80; atropine 0/0 24.02.

Iodobismuthate de quinine.

Dans un ballon à fond plat de 2 l. 1/2, on a introduit 200 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif II. Réactif acide à base de carbonate de bismuth et d'iodure de potassium), 100 cc.

(1) L'acide chlorhydrique est ajouté pour empêcher l'apparition d'un louche dû à de l'oxyiodure de bismuth.

d'acide chlorhydrique concentré pur et 700 cc. d'eau, au total 1 litre. On a chauffé ce mélange sur le bain-marie jusqu'à 95°.

Dans un second ballon, on a placé 1 litre d'une solution de quinine comprenant 1 gr. de chlorhydrate basique de quinine, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire 1 litre. On porte cette solution à 95° sur un bec Bunsen.

Les deux solutions étant bien chaudes, on fait tomber dans la première, 5 gr. de sulfite de soude anhydre, puis, on y verse en agitant la seconde solution. On ensemence avec quelques cristaux provenant d'une opération en petit et on enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Cristaux rouge grenat.

Rendement : 6 gr.

Ces cristaux ont pour composition $(BiI^3)^3.C^{20}H^{24}N^2O^2HI$.

Trouvé : Bismuth 0/0 27.88; Iode 0/0 57.03; quinine 0/0 14.58. — *Calculé* pour $BiI^3.C^{20}H^{24}N^2O^2.HI$: Bismuth 0/0 28.12; Iode 0/0 57.22; Quinine 0/0 14.60.

Iodobismuthate de morphine.

Dans un ballon à fond plat de 2 l. 1/2, on place 1 litre d'une solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif II. Réactif acide à base de carbonate de bismuth et d'iodure de potassium). On porte à 95° sur le bain-marie.

Dans un second ballon, on place 1 litre d'une solution de morphine comprenant 5 gr. de chlorhydrate de morphine, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour parfaire 1 litre. On porte à l'ébullition naissante sur un bec Bunsen.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde solution dans la première et on obtient un liquide limpide que l'on réchauffe pendant 5 minutes et enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

Rendement : 28 gr.

Cristaux d'un rouge grenat ayant pour composition $(BiI^3)^4(C^{17}H^{19}NO^2.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 23.04; Iode 0/0 52.70; Morphine 0/0 23.67. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^{17}H^{19}NO^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 23.14: Iode 0/0 52,99; Morphine 0/0 23.78.

Iodobismuthate de codéine.

Nous avons dit précédemment combien la préparation de cet iodobismuthate à l'état cristallisé avait été pénible. Nous ne

reviendrons pas sur ces difficultés et donnerons seulement le procédé qui a abouti à une préparation satisfaisante.

On place dans un ballon à fond plat de 2 l. 1/2, 1 litre de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth) et on porte à 95° sur le bain-marie.

Dans un second ballon on place 1 litre d'une solution neutre d'iodhydrate de codéine comprenant 1 gr. d'iodhydrate de codéine (1) et 1 litre d'eau. On porte cette solution à 95°.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant et enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures. Ne pas laisser plus longtemps pour éviter la formation d'une seconde cristallisation en cristaux plus petits.

Le rendement est de 3 gr.

Les cristaux obtenus, d'un rouge grenat, ont pour composition $(BiI^3)^4(C^{18}H^{21}NO^3.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 22.54 ; Iode 0/0 52.84 ; Codéine 0/0 23.90. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^{18}H^{21}NO^3.HI)^3$: Bismuth 0/0 22.87; Iode 0/0 52.37; Codéine 0/0 24.66.

Iodobismuthate d'aniline.

On a placé dans une fiole conique de 500 cc., 200 cc. d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif acide à base de sous-azotate de bismuth) ; on y a ajouté 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré et a porté à 95° sur le bain-marie.

D'autre part, on a chauffé à 95° à feu nu, 200 cc. d'une solution neutre de sulfate d'aniline comprenant 11gr,36 de sulfate d'aniline et q. s. d'eau pour faire 200 cc.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant. On obtient un mélange limpide. On bouche avec un tampon de coton et enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

On obtient ainsi 50 gr. de cristaux volumineux, d'un rouge très foncé.

Leur composition répond à la formule $(BiI^3)^4(C^6H^5.NH^2.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 27.20; Iode 0/0 62.98; Aniline 0/0 9.42. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^6H^5NH^2.HI)^3$: Bismuth 0/0 27.55; Iode 0/0 63.10: Aniline 0/0 9.23.

(1) On opère comme il suit pour préparer l'iodhydrate de codéine.

Dans une fiole conique de 250 cc., introduire 12 gr. de codéine finement pulvérisée et 120 c. d'eau. Mettre la codéine en suspension et chauffer à 95° environ sur le bain-marie. Ajouter alors par petites portions environ 15 cc. de solution d'acide iodhydrique incolore (Hydrate bouillant à 127° et contenant

Iodobismuthate de pyridine.

Dans une fiole conique de 500 cc., on a introduit 200 cc. de solution d'iodobismuthate de potassium (Réactif I. Réactif acide à hase de sous-azotate de bismuth) et on a porté à 95° sur le bain-marie.

D'autre part, on a chauffé à 95° à feu nu, 200 cc. d'une solution acide de pyridine comprenant : 1 gr. de pyridine pure, 80 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour compléter 200 cc.

Les deux solutions étant très chaudes, on a versé la seconde dans la première, ce qui a donné un mélange limpide que l'on a introduit dans la marmite norvégienne pour 7 jours, après avoir bouché au moyen d'un tampon de coton.

Rendement : $14^{gr},50$.

Cristaux aciculaires d'un rouge foncé répondant à la formule $(BiI^3)^4(C^5H^5N.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 28.01 ; Iode 0/0 63.47; Pyridine 0/0 8.17. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^5H^5N.HI)^3$: Bismuth 0/0 27.94 ; Iode 0/0 63.99; Pyridine 0/0 7.96.

Iodobismuthate de quinoléine.

Cet iodobismuthate cristallise facilement, mais est peu soluble dans les solutions riches en acide chlorhydrique. Pour le préparer (avec faible rendement), on doit donc mettre en œuvre de grandes quantités d'acide chlorhydrique et il devient nécessaire de ne pas employer le réactif à base de sous-azotate de bismuth. On formerait de l'eau régale et du chlore libre précipitant l'iode de l'iodure de potassium.

Dans un ballon à fond plat de 1 l. 1/2, on place 300 cc. d'iodobismuthate de potassium (Réactif II. Réactif acide à base de carbonate de bismuth) et on chauffe lentement à feu nu jusqu'à ébullition commençante.

On porte également à l'ébullition 600 cc. d'un mélange comprenant $0^{gr},350$ de quinoléine pure, 180 cc. d'eau et 420 cc. d'acide chlorhydrique concentré.

67 0/0 de HI). On s'attache à laisser un peu de codéine indissoute de façon à éviter la formation d'un iodhydrate acide. Après 15 minutes de chauffe, jeter sur un filtre plissé et laisser refroidir. Il se produit une très belle cristallisation formée d'aiguilles groupées en oursin.

L'eau mère évaporée au demi et refroidie donne une seconde cristallisation de même pureté.

On s'arrange de façon que les deux liquides entrent en ébullition en même temps ; on verse alors la solution de quinoléine dans le réactif, agite et enferme le mélange limpide dans la marmite norvégienne pour 28 heures.

Rendement : 2 gr.

Les cristaux obtenus ont pour composition $(BiI^3)^4(C^9N^7N.HI)^3$.

Trouvé : Bismuth 0/0 27.10 ; Iode 0/0 60.84 ; Quinoléine 0/0 11.97. — *Calculé* pour $(BiI^3)^4(C^5H^5N.HI)^3$: Bismuth 0/0 26.60 ; Iode 0/0 60.92 ; Quinoléine 0/0 12.37.

Si on jette un coup d'œil sur les formules attribuées aux corps qui viennent d'être décrits, on voit que les iodobismuthates des alcaloïdes proprement dits, monoacides, répondent généralement à la composition $(BiI^3)^4(Alc.HI)^3$, tandis que les iodobismuthates des alcaloïdes diacides répondent à la composition $(BiI^3)^3$ Alc. HI. Dans le cas des alcaloïdes diacides, on remarque que l'iodhydrate combiné à l'iodure de bismuth est l'iodhydrate basique Alc.HI et non l'iodhydrate neutre Alc.2HI. Ce fait, qui peut d'abord paraître singulier, peut s'expliquer assez facilement. Suivant une vieille théorie, qui en vaut bien une autre, un iodobismuthate résulterait de la combinaison de l'iodure de bismuth, iodure à réaction acide, avec un iodure ou un iodhydrate à réaction alcaline. L'iodure de bismuth ne prendra donc pas l'iodhydrate neutre, mais l'iodhydrate basique d'un alcaloïde diacide pour s'y combiner, malgré la réaction du milieu et cet iohydrate basique saturera beaucoup plus d'iodure de bismuth que l'iodhydrate neutre d'un alcaloïde monoacide, d'où la composition $(BiI^3)^3$.Alc.HI.

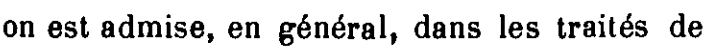
Nous nous excusons d'avoir été longs dans la description des iodobismuthates cristallisés des alcaloïdes. Cependant, nous croyons être dans le vrai en entrant dans des détails de manipulation qui seuls peuvent permettre de reproduire certains corps de préparation difficile. N'oublions pas que le sel d'Hérapath a été obtenu en grands cristaux ayant servi à fabriquer d'excellents appareils de polarisation et que la recette est totalement perdue au grand désespoir des physiciens.

N° 55. — Sur la réaction des sels ferriques avec les sulfocyanates alcalins, par J. F. DURAND et K. C. BAILEY.

(16.3.1923.)

La coloration rouge qui se produit quand on mélange des solutions de chlorure ferrique et de sulfocyanate de potassium a fait

l'objet de nombreuses recherches. Magnanini (1), Vernon (2), Rosenheim et Cohn (3), Lachs et Friedenthal (4), ainsi que d'autres chimistes, ont attribué cette coloration au sulfocyanate ferrique, qui se formerait suivant l'équation simple :



$$FeCl^3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)^3 + 3KCl.$$

Cette opinion est admise, en général, dans les traités de chimie analytique. On y ajoute souvent que la coloration peut être « rassemblée » par l'éther ou l'alcool amylique : ce qui permet, d'une part, de la rendre plus intense, en la concentrant sous un plus petit volume, d'autre part, de la rendre plus caractéristique des ions ferrique et sulfocyanique, les colorations rouges obtenues dans d'autres réactions n'étant pas rassemblées par ces deux solvants organiques.

Lachs et Friedenthal admettent que les molécules non ionisées $Fe(SCN)^3$ sont en grande partie rassemblées par l'éther, et qu'il en résulte, dans la solution aqueuse, une rupture de l'équilibre entre ce sel non ionisé et ses ions : ces derniers se recombinent pour donner des molécules neutres, que l'éther rassemble, jusqu'à ce que, en définitive, tout le sulfocyanate ferrique soit passé dans ce dissolvant. Les auteurs proposent un dosage colorimétrique du fer, fondé sur cette propriété de l'éther, l'intensité de la coloration prise par ce dissolvant devant être proportionnelle à la concentration du fer. Ils emploient, dans ce but, toujours la même quantité de sulfocyanate de potassium, lequel, évidemment, doit être toujours en excès.

W. Ostwald (5) expose la même théorie. Il indique que le maximum de coloration n'a pas lieu pour des quantités équivalentes de $FeCl^3$ et KSCN, mais qu'elle augmente par addition d'un excès de l'un ou de l'autre des deux sels, qui favorisent la formation de molécules $Fe(SCN)^3$ non ionisées, pouvant être rassemblées par l'éther par suite de la rupture de l'équilibre entre ce sel et ses ions.

Pour Krüss et Moraht (6), le chlorure ferrique et le sulfocyanate

(1) Magnanini, *Zeit. phys. Chem.*, 1891, t. 8, p. 1.

(2) Vernon, *Chem. News*, 1892, t. 66, p. 177, 191, 202 et 214.

(3) Rosenheim et Cohn, *Zeit. anorg. Chem.*, 1901, t. 27, p. 280.

(4) Lachs et Friedenthal, *Bioch. Zeit.*, 1911, t. 32, p. 132.

(5) W. Ostwald, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 2e partie, ch. XII, p. 3.

(6) Krüss et Moraht, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 1889, t. 22, p. 2054.

de potassium donnent toujours naissance à un complexe, et ces savants ont isolé les deux sels doubles :

$$Fe(SCN)^3,\ 9KSCN,\ 4H^2O \text{ et } Fe(SCN)^3,\ 3KSCN$$

D'après Rosenheim et Cohn, KSCN et $FeCl^3$ donnent le complexe $K^3Fe(SCN)^6$, $4H^2O$, analogue au ferricyanure de potassium. Les cristaux de ce corps se dissolvent dans l'alcool absolu en violet, en rouge dans l'alcool dilué et dans l'eau. L'éther humide les décompose en $Fe(SCN)^3$ qui s'y dissout, tandis que KCN se sépare. Ces auteurs nient l'existence du corps à 9KSCN de Krüss et Moraht.

Au cours des recherches que nous allons exposer, nous avons observé qu'il est facile, avec KSCN et $FeCl^3$ ou $Fe(NO^3)^3$, de préparer *deux solutions de même intensité de coloration, mais dont l'une cède très bien sa coloration à l'éther, à l'alcool* (*iso-*)*amylique*, à l'oxyde de phényle ou au nitrobenzène, *tandis que l'autre ne la cède pas ou la cède très peu à ces solvants* (1).

En solutions peu concentrées, pour obtenir une coloration bien rassemblée, il faut un excès de KSCN, tandis qu'avec un excès de sel ferrique la coloration ne se rassemble pas ou se rassemble très peu. Ce fait est contraire à l'opinion de Magnanini, qu'il s'agit d'une réaction simple, exprimée par l'équation donnée plus haut, et suivant la loi de Guldberg et Waage, opinion partagée, nous l'avons vu, par W. Ostwald, et déjà reconnue inexacte par Vernon.

Voici les détails de nos expériences. Nous avons préparé une série de solutions :

A_1 $0^{gr},00485$ de KSCN (1 équiv.) + $0^{gr},0606$ de $Fe(NO^3)^3,9H^2O$ (9 équiv.) dans 10 cc. d'eau.
A_2 Mêmes quantités, dans 20 cc. d'eau.
A_3 Mêmes quantités, dans 40 cc. d'eau.
B_1 $0^{gr},04365$ de KSCN (9 équiv.) + $0^{gr},00674$ de $Fe(NO^3)^3,9H^2O$ (1 éqniv.) dans 10 cc. d'eau.
B_2 Mêmes quantités, dans 20 cc. d'eau.
B_3 Mêmes quantités, dans 40 cc. d'eau.

Ensuite, ayant prélevé, de chacune des solutions, 10 cc., nous

(1) Le benzène, l'huile d'arachides, l'amylène ordinaire (mélange de pentènes), le sulfure de carbone ne rassemblent la coloration dans aucun cas. Il en est de même, comme l'ont signalé LACHS et FRIEDENTHAL (*loc. cit.*), pour le toluène et le sulfure de carbone.

avons agité ce volume avec 2 cc. d'alcool amylique et noté les résultats suivants :

	Couleur			Couleur	
	de la solution aqueuse avant agitation	de la solution amylique après agitation		de la solution aqueuse avant agitation	de la solution amylique après agitation
A_1....	Rouge foncé	Rouge pâle	B_1....	Rouge foncé	Rouge foncé
A_2....	Rouge	Rose pâle	B_2....	Jaune rougeâtre	Rouge
A_3....	Rouge jaunâtre	Incolore	B_3....	Jaune pâle	Rose

Avec le chlorure ferrique au lieu du nitrate, les résultats sont identiques. Si on remplace l'alcool amylique par l'éther, les résultats sont les mêmes ; toutefois, l'éther prend une teinte rouge violacé au lieu de rouge franc.

On voit qu'en présence d'un excès de KSCN, l'alcool amylique se colore en rouge par agitation avec une solution aqueuse qui n'est que jaune rougeâtre, tandis qu'en présence d'un excès de sel ferrique une coloration rouge n'est pas rassemblée du tout. Quand les proportions en équivalents des deux sels réagissants sont de 100 : 1 au lieu de 9 : 1, ce contraste est encore plus accentué.

Dans les cas très favorables au rassemblement, si on ajoute à la solution aqueuse un volume *égal* d'alcool amylique, et qu'on agite, ces solvants prennent une coloration beaucoup plus intense que la solution aqueuse primitive.

Les expériences suivantes nous paraissent décisives pour éclairer la question qui nous occupe :

1° En agitant une solution de $FeCl^3$ dans l'éther anhydre avec un excès de sulfocyanate d'argent pur, on obtient une solution A d'un rouge un peu orangé, tandis qu'il se précipite du chlorure d'argent. Il ne passe pas d'argent dans la solution. L'absence de métaux alcalins, et l'impossibilité d'une hydrolyse nous font considérer le corps coloré dissous comme le sulfocyanate ferrique $Fe(SCN)^3$. Cette solution, agitée avec de l'eau, lui cède, intégralement ou à peu près, sa coloration, avec une nuance un peu plus orangée (hydrolyse, ionisation).

2° En agitant une solution de $FeCl^3$ avec un excès de sulfocyanate d'argent pur, on obtient une solution B, rouge orangé, qui ne cède rien à l'éther par agitation. Tout se passe comme pour la

solution A, de sorte qu'ici encore on doit admettre la formation de sulfocyanate ferrique.

Le corps $Fe(SCN)^3$ est donc soluble dans l'eau et dans l'éther en rouge, plus ou moins orangé suivant le milieu et la dilution, *et enlevé à peu près totalement par l'eau à l'éther*, c'est-à-dire insoluble dans l'éther en présence d'eau.

3° Si à la solution A on ajoute un petit cristal de KSCN sec, corps pratiquement insoluble dans l'éther, et ensuite une ou deux gouttes d'eau, la couleur vire au violet et devient ainsi pareille à celle que prend l'éther lorsque, comme on l'a vu plus haut, on l'agite avec un mélange en proportions convenables de solutions aqueuses de $FeCl^3$ et KSCN.

4° L'addition d'un petit cristal de KSCN à la solution B donne immédiatement une coloration rouge intense, entièrement rassemblée, en rouge violacé, par l'éther.

5° Si, à la solution B, on ajoute des doses croissantes de $FeCl^3$ solide qui s'y dissout, la couleur ne change guère, mais se laisse de mieux en mieux rassembler par l'éther; quand on arrive à la saturation en $FeCl^3$, la teinte rouge violacé de la couche éthérée est à peu près aussi intense que celle de la couche rouge aqueuse.

L'addition d'un cristal de KCl à la solution B produit le même effet que $FeCl^3$.

Au sujet de colorations que donnent des solutions de sels ferriques avec d'autres réactifs que les sulfocyanates alcalins, nous avons noté les observations suivantes, dont une partie confirment des faits déjà connus :

a) En mélangeant des solutions aqueuses de $FeCl^3$ et Kl, on obtient une coloration rouge orangé intense, ne disparaissant pas par addition de HCl, et bien rassemblée par l'alcool amylique et l'éther;

b) La coloration rouge que donnent les acétates alcalins avec $FeCl^3$ est rassemblée plus ou moins par l'alcool amylique et nous a paru ne pas l'être par l'éther;

c) La coloration rouge que donnent, avec $FeCl^3$, les formiates et les nitrites alcalins n'est rassemblée par aucun de ces deux solvants.

Conclusions. — 1° La méthode colorimétrique proposée par Lachs et Friedenthal pour le dosage du *fer*, est, peut-être, utilisable en effet, mais sûrement on ne pourrait pas employer une méthode analogue pour le dosage d'un *sulfocyanate*;

2° Une coloration rouge, obtenue par addition d'un sel ferrique

à une solution ne suffit pas, même en présence de HCl, à prouver que cette solution renferme un sulfocyanate ;

3° Le fait que cette coloration rouge se rassemble ou ne se rassemble pas, par agitation avec l'alcool amylique, ou avec l'éther, ne permet de conclure ni à la présence ni à l'absence d'un sulfocyanate dans la solution;

5° Le corps $Fe(SCN)^3$ étant franchement rouge en solution dans l'éther et ne pouvant exister en quantité notable dans ce solvant en présence d'une phase aqueuse, ce n'est pas ce sel qui passe dans l'éther lorsque, dans les cas favorables au rassemblement, on mélange des solutions aqueuses de $FeCl^3$ et KSCN. Il se fait, suivant les proportions et les concentrations, au moins deux corps, dont l'un peut passer en partie dans l'éther, auquel il communique une teinte rouge violacé, tandis que l'autre, sans doute $Fe(SCN)^3$, reste entièrement dans la solution aqueuse. Les mêmes conclusions restent valables lorsqu'on remplace l'éther par l'alcool amylique.

(Laboratoire de Recherches de l'Institut de Chimie, de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 56. — Notes de Laboratoire. — Perfectionnement apporté au dosage colorimétrique du manganèse dans les aciers au carbone; par M. H. FORESTIER.

(1.3.1923.)

La méthode au persulfate généralement employée dans l'industrie pour le dosage du manganèse dans les aciers, est une méthode assez délicate dont la technique opératoire varie d'un laboratoire à un autre, et peut laisser par conséquent quelque incertitude lorsque l'on cherche à connaître avec précision le titre en Mn d'un acier. Ceci m'a amené à chercher si la méthode colorimétrique — très simple — ne pourrait pas être employée avec succès, concuremment à la méthode de Proctor Smith.

Je ne rappellerai pas les conditions bien déterminées de l'emploi du colorimètre (le rapport des concentrations de la solution examinée à la solution type devant être compris entre 1/2 et 2), mais je signalerai l'amélioration suivante qui fait l'objet de cette note : la sensibilité du colorimètre est considérablement accrue, en éclairant avec une lumière sensiblement complémentaire de celle que laissent passer les solutions examinées. Dans le cas du permanganate la lumière blanche diffuse est filtrée par

une solution de sulfate de nickel; on aperçoit alors à travers l'oculaire une teinte neutre, très sensible à la moindre variation d'intensité lumineuse.

La méthode de Proctor Smith, qui a été étudiée et remaniée dans ces dernières années par A. Travers, puis par Nicolardot et Lévy, comporte deux causes d'erreurs principales : oxydation incomplète du manganèse, ou réduction incomplète et faussée par la moindre trace de persulfate restant ou un excès de nitrate d'argent. Ces deux erreurs sont évitées en colorimétrie, car la seconde étant écartée a priori, nous pouvons nous permettre un excès de persulfate qui assurera l'oxydation intégrale du manganèse.

Les analyses que j'ai effectuées au moyen du colorimètre, m'ont donné des erreurs moyennes de 0,5 0/0 sur la teneur en manganèse ; on voit que les résultats obtenus sont assez intéressants, et je pense que la méthode colorimétrique ainsi perfectionnée pourra rendre quelques services dans les laboratoires industriels grâce à sa simplicité et à sa rapidité.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

PHILIPPE AUGUSTE GUYE[1]

(1862—1922)

Le 27 mars 1922, dans l'après-midi, se sont éteints cette belle intelligence et ce grand cœur qu'était Philippe A. Guye. La nouvelle a causé une douloureuse stupeur; elle était inattendue pour la plupart d'entre nous. On savait que, depuis trop longtemps, Guye abusait généreusement de ses forces. Il menait de front des travaux si nombreux qu'ils eussent suffi à accabler les plus robustes : la préparation de ses cours et la conduite de son laboratoire, avec tout ce qu'elle comporte de recherches, de discussions et de rédactions ; la direction du *Journal de Chimie Physique*; la présidence de nombreux conseils et commissions ; enfin, l'expédition d'une correspondance accablante, — car jamais il ne laissait une lettre sans réponse, et l'on écrivait à Guye de partout : pour des questions scientifiques, aussi bien que pour lui demander conseil, aide ou appui. Levé tôt, couché tard, Guye connut de bonne heure la fatigue. Une première crise de surmenage le frappa, il y a une dizaine d'années, qu'il surmonta après une cure de repos. Depuis quelque temps, il se sentait de nouveau las, sans cesser pour cela de consacrer aux autres les forces dont il ne savait pas être ménager. Un séjour dans le Midi ne produisit pas l'effet escompté; Guye rentra plus faible à Genève et s'éteignit, usé par le labeur, avant la soixantaine.

Dans les témoignages de sympathie qui affluèrent, on ne trouve

(1) La présente étude est due à la collaboration de quelques anciens élèves et amis du prof. Ph.-A. Guye ; elle a été transmise à la Société chimique par l'un d'eux, M. Georges Baume. — Cf. *Helvetica Chimica Acta*, 1922, t. 5, p. 411; *Journ. Chim. Phys.*, 1923, t. **20**, p. 1.

pas seulement l'admiration ressentie par l'œuvre d'un des plus grands savants qui aient honoré l'Université de Genève et la Suisse, mais toujours aussi l'expression d'une douleur profonde et sincère. C'est que si l'œuvre de Philippe Guye est belle et doit durer longtemps dans beaucoup de ses parties, l'homme lui était encore supérieur. Et ses élèves, ses amis mesurent l'étendue de leur perte : elle est immense.

II

Philippe Auguste Guye, citoyen genevois, d'origine neuchateloise, est né à Saint-Christophe (Vaud), le 12 juin 1862. Il fit ses études universitaires à Genève, où le doctorat lui fut conféré en 1884. Assistant du professeur G. Graebe et privat-docent (1884-1886), il publie, à cette époque, quelques recherches qui appartiennent au domaine de la chimie organique. Guye part ensuite pour Paris, où il séjourne jusqu'en 1892. Ces années de Paris, pendant lesquelles Guye prit conscience de sa personnalité au contact de maitros illustres, lui ont toujours laissé un souvenir vivace et reconnaissant. Il aimait à rappeler tout particulièrement l'influence exercée sur lui par Charles Friedel. Ce n'est jamais sans émotion que Guye évoquait le nom du grand chimiste français dans le laboratoire duquel il avait préparé sa thèse française de doctorat ès sciences. On sait que celle-ci classa d'emblée le jeune physico-chimiste genevois parmi les savants d'avenir.

La réputation de Ph. Guye l'avait précédé à Genève où il revint, en 1892, occuper la chaire extraordinaire de Chimie théorique et technique, créée spécialement pour lui et transformée en chaire ordinaire, dès 1895. Guye garda cet enseignement jusqu'à sa mort. C'est dans les laboratoires de l'Université de Genève qu'il poursuivit les travaux qui ont illustré son nom et dont les caractéristiques sont la probité, le souci de l'exactitude, le sens aigu des causes d'erreur, alliés à des vues générales merveilleusement claires et à une intuition rare des théories fécondes.

III

L'œuvre scientifique de Guye comprend près de 200 mémoires signés de son nom (1) et plus de 600 publications sorties du laboratoire de chimie théorique et technique et inspirées directement par le Maître ; c'est dire qu'on ne peut songer, dans le cadre de la

(1) Les *Helvetica Chimica Acta* en ont donné la liste complète (*loc. cit.*).

présente étude, qu'à esquisser les traits essentiels d'une œuvre aussi vaste.

Les premiers travaux publiés par Guye appartiennent au domaine de la chimie organique; ils ont été effectués à Genève sur le conseil de Graebe. Mais c'est à Paris que commence la série de ses travaux véritablement originaux, portant la marque de son génie propre. Nous avons tenté de retracer brièvement dans les lignes qui suivent cet ensemble magnifique.

Le produit d'asymétrie. — On sait comment les principes formulés par Pasteur avaient trouvé, dans la théorie du carbone asymétrique de Le Bel et Van't Hoff, une éclatante confirmation. Mais si l'examen de la seule formule de constitution d'un composé chimique permettait de prévoir son activité optique, et de calculer le nombre de ses isomères, elle ne donnait par contre aucun moyen de prévoir la grandeur ou même le signe de la déviation du plan de polarisation.

L'hypothèse du *produit d'asymétrie*, émise par Guye, devait combler cette lacune; elle attribuait aux masses des groupes fixés sur le carbone asymétrique le rôle principal dans les phénomènes d'activité optique. Si l'on admet, en première approximation, que les centres de gravité des masses des quatre groupes reliés au carbone sont placés au sommet d'un tétraèdre régulier, le développement de l'hypothèse devient très simple. Lorsque les masses reliées au carbone ne sont pas toutes différentes, le centre de gravité de la molécule se trouve sur l'un au moins des 6 plans de symétrie du tétraèdre régulier. Au contraire, si l'atome de carbone est asymétrique, le centre de gravité sera en dehors de ces plans. Désignant par d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, les distances du centre de gravité du schéma moléculaire à chacun des 6 plans de symétrie et convenant arbitrairement de compter comme positives les distances d'un certain côté du plan et comme négatives celle de l'autre côté, Guye admit que le produit $P = d_1 . d_2 . d_3 . d_4 . d_5 . d_6$, appelé produit d'asymétrie, n'est pas seulement la mesure de la dissymétrie du schéma tétraèdrique, mais aussi celle de l'activité optique.

C'est ce que confirmèrent les premières vérifications qualitatives de cette loi : lorsqu'une substitution effectuée sur un corps actif amène un déplacement du centre de gravité relativement à l'un des plans, le pouvoir rotatoire du corps substitué change de signe, alors qu'il conserve ce même signe si, par le fait de la substitution, le centre de gravité reste du même côté du plan. Guye examina,

dans ses premiers travaux sur ce sujet, plus de cent dérivés actifs appartenant à sept séries différentes; ceux-ci vérifièrent, à quelques écarts près, l'hypothèse hardie et féconde qu'il avait proposée.

Ces faits eurent un grand retentissement et provoquèrent naturellement un nombre considérable de recherches dans ce domaine : celles-ci conduisirent à la découverte d'un certain nombre d'exceptions à la loi primitive de Guye. Guye en rechercha l'explication en admettant une déformation du tétraèdre due aux affinités chimiques des groupes et au fait que leurs masses ne sont pas rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre, mais à des distances dépendant de leurs volumes moléculaires.

C'est au cours de ces études que Guye découvrit, en 1893, indépendamment de Frankland, une propriété presque unique en stœchiométrie, à savoir que le pouvoir rotatoire de certaines séries homologues passe par un maximum. Dans ce cas, la fonction du produit d'asymétrie, proposée comme mesure approchée de la dissymétrie moléculaire, passe souvent aussi par un maximum. Ce fait fut, pour Guye, l'origine de nouvelles recherches dans lesquelles il examina successivement l'influence de la dissociation, de la polymérisation, de la nature du dissolvant, de la température, de la superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques d'une même molécule, etc. A cette époque de son activité scientifique, Guye a pu se consacrer presque entièrement au travail de laboratoire ; et ces belles recherches, effectuées avec des collaborateurs dévoués, resteront un modèle : Guye a véritablement orienté la stéréochimie dans une voie nouvelle. C'est d'ailleurs ce que constatait Walden en ces termes dans une conférence faite en 1904 devant la Société chimique allemande : « La théorie du produit d'asymétrie a agi, à l'époque, comme un puissant catalyseur. »

La constitution moléculaire. — Le second problème que Guye étudia parallèlement au précédent fut celui de la constitution moléculaire. En 1890 déjà, il établissait une relation entre le covolume b de l'équation de Van der Waals, le coefficient critique et la réfraction moléculaire, ce qui lui permit de déterminer les poids moléculaires au point critique et de constater qu'à ce point, l'eau et les alcools sont encore polymérisés. Cette étude fut, pour Guye, à la fois le point de départ d'une série de recherches expérimentales sur la détermination des éléments critiques et des tensions superficielles d'un grand nombre de corps purs, et l'origine de

travaux théoriques, comme l'élaboration d'une méthode de calcul des constantes *a* et *b* de l'équation de Van der Waals, ou comme ses recherches sur d'autres fonctions dérivées de cette équation.

Guye a aussi apporté une contribution extrêmement importante, la plus importante et la plus complète peut-être, à l'étude de la polymérisation des liquides. Guye avait abordé cette étude sous les angles les plus divers : toujours il retrouva les mêmes groupements à l'origine de l'association moléculaire. C'est au cours de ces recherches que fut établie l'existence de molécules polymères dans plusieurs séries organiques : cétones, nitriles, etc. Ces travaux sont aussi difficiles à résumer isolément que ceux qui sont relatifs à l'activité optique. Leur lecture frappe toujours par le soin apporté à l'expérimentation, par la précision avec laquelle Guye a su donner à chaque point son importance véritable, et aussi par la clarté merveilleuse de l'exposé : Guye restera d'ailleurs, à ce seul titre déjà, parmi les grands classiques scientifiques.

L'électrolyse des chlorures alcalins. — A partir de 1900, des préoccupations d'ordre industriel conduisirent Ph. A. Guye à entreprendre, avec plusieurs collaborateurs, une série de recherches expérimentales sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Guye avait été frappé des nombreuses lacunes théoriques qui existaient encore dans ce domaine d'une si grande importance pratique : il fut ainsi amené à établir une théorie élémentaire des électrolyseurs à diaphragme. Partant de la notion de rendement instantané du courant et après avoir simplifié la méthode de calcul qui sert à le déterminer, Guye démontra qu'en pratique, ce rendement pouvait être considéré comme une fonction d'une seule variable indépendante, la teneur en alcali, et non pas de trois variables indépendantes (teneur en alcali, teneur en sel et température), ainsi qu'on l'admettait avant lui. Cette simplification le conduisit à établir toute une série de relations permettant un calcul *a priori* de la production des électrolyseurs à diaphragme, dans les différentes conditions de marche possibles.

Les vérifications ultérieures de cette élégante théorie furent très remarquables et montrèrent que celle-ci est susceptible d'une application générale à tous les cas dans lesquels un des produits de l'électrolyse devient lui-même un électrolyte et participe par conséquent au transport du courant.

Les poids atomiques. — A partir de 1903 commença la publication des travaux de Guye relatifs aux poids atomiques, travaux qui constituent la plus importante partie de l'œuvre scientifique

de Guye, puisqu'il leur a consacré près de cent mémoires ou articles divers. Guye a abordé ce sujet particulièrement difficile en plein épanouissement de son talent; c'est l'œuvre de sa maturité, et l'on ne sait ce qu'il faut admirer le plus, de la magnifique ordonnance du plan d'ensemble, suivi patiemment pendant vingt années, de la perfection de la technique ou de l'importance des résultats atteints.

Le point de départ de ces travaux réside dans une divergence entre la valeur du poids atomique de l'azote déterminée par des méthodes purement chimiques et par les méthodes physico-chimiques, fondées sur la densité de ce gaz. Par les premières, au nombre de six, Stas avait obtenu, avec une remarquable concordance, une moyenne de 14,044, tandis que les secondes, spécialement envisagées à cette époque par Ph. A. Guye, fournissaient la valeur 14,005. Le poids atomique de l'azote étant fondamental, un pareil écart n'était pas admissible; aussi, sous l'impulsion de Guye, le travail s'organisa-t-il à Genève pour procéder aux revisions nécessaires.

Celles-ci, dans l'idée de leur promoteur, devaient d'abord porter simultanément sur les méthodes chimiques, en vue de l'établissement de rapports azote-oxygène plus directs que ceux utilisés par Stas, et en même temps sur les méthodes physico-chimiques. Pour ces dernières, il y avait lieu d'abord de procéder à la détermination exacte des densités et des compressibilités de divers gaz azotés, puis d'appliquer à ces résultats les nouveaux modes de calcul d'écart à la loi d'Avogadro, développés par Guye. Parmi ces méthodes de calcul, il faut réserver une mention spéciale à celle dite de la réduction des constantes critiques, exposée dans un des plus beaux mémoires que nous devons à Guye.

L'exécution d'un pareil plan n'était pas chose aisée, puisque, en définitive, il fallait, dans le domaine chimique, non seulement faire mieux que Stas, l'expérimentateur si réputé, mais aussi surmonter des difficultés d'un ordre tout différent, en mettant en œuvre des procédés physico-chimiques d'une très grande précision. L'accomplissement heureux de ce programme est peut-être ce qui caractérise le mieux les qualités spéciales de Guye, son sens inné de l'harmonie et de l'équilibre, ses talents d'organisateur et son autorité de chef d'école.

Par suite des ressources limitées des laboratoires de Genève, et de la nécessité d'utiliser des collaborateurs jeunes et pleins d'ardeur, mais non encore entraînés aux travaux de haute précision, il fallut établir, spécialement pour la purification des gaz et

la mesure des densités, une technique à la fois rationnelle et simplifiée. A l'origine de celle-ci se trouve l'idée, souvent exprimée par Guye, que l'on ne peut jamais être complètement sûr de la pureté absolue d'un gaz; on n'a de chances, selon lui, de la réaliser qu'en le préparant dans des conditions variées, à partir de réactifs chimiques différents et en utilisant des moyens différents de purification chimique. En outre, comme les purifications chimiques permettent d'éliminer seulement les impuretés connues, le gaz doit toujours, après cette purification chimique, être soumis à une purification physique, par liquéfaction et distillation fractionnées, parfois encore par congélation fractionnée. Le meilleur critérium de la pureté du gaz réside alors, d'après le point de vue de l'École de Genève, dans la constatation qu'une propriété caractéristique (comme la densité, qui est d'ailleurs le point de départ du calcul des poids atomiques) se trouve identique à elle-même sur des échantillons de provenances chimiques différentes et soumis à une purification physique soignée.

Cette technique n'a pas été, naturellement, créée en un jour; mais elle a atteint peu à peu une très grande perfection, si bien que, de ce fait, le laboratoire de Ph. A. Guye a acquis une légitime réputation dans l'obtention des gaz à un haut degré de pureté. La détermination de la densité des gaz par le procédé classique du ballon a également bénéficié, au cours des recherches faites à Genève, de toute une série de perfectionnements, grâce auxquels la précision de la mesure peut être absolument garantie au 1/10.000 près.

Au reste, toutes les méthodes élaborées à Genève se distinguent, — et c'est là une marque particulière du génie de Guye, — non seulement par leur simplicité, mais aussi par le souci constant de prendre toujours toutes les précautions nécessaires en négligeant toutes les précautions inutiles. Tel fut l'un des éléments du succès de l'entreprise; l'autre élément fut l'enthousiasme que Guye sut communiquer à ses élèves, en même temps que la conscience professionnelle et l'esprit de bonne camaraderie, — qualités sans lesquelles les nombreuses difficultés rencontrées n'eussent certainement pas pu être surmontées. Il y a là un exemple que doivent retenir les jeunes expérimentateurs et certains chefs de laboratoire, trop souvent tentés de croire à la toute-puissance des appareils compliqués et coûteux.

Quatre années de ce labeur collectif et organisé furent nécessaires pour démontrer que le nombre de Stas pour le poids

atomique de l'azote (14,044) est inexact. Dans une conférence donnée le 10 juin 1905 à la Société chimique de France, traduite en 1906 en anglais, et, en 1907 en allemand, Guye a pu formuler les conclusions suivantes : « Il y a concordance aussi parfaite que possible entre les méthodes physico-chimiques et les méthodes chimiques directes, car les premières conduisent à une moyenne de 14,008 et les secondes à une moyenne de 14.009. On est en droit par conséquent d'abandonner définitivement le nombre de Stas obtenu par les six méthodes indirectes. »

Mais il ne suffisait pas de faire ces constatations; il fallait encore expliquer les raisons de l'écart entre ces résultats et ceux de l'illustre chimiste belge. Par une minutieuse analyse des conditions de travail, Guye démontre que, contrairement à ce que l'on avait admis jusqu'alors, aucune des méthodes indirectes de Stas n'est susceptible de donner avec exactitude la deuxième décimale du poids atomique de l'azote, et que l'origine de l'erreur est imputable au poids atomique de l'argent. Selon Guye, la valeur de ce poids atomique devait être abaissée à 107,89.

Les conclusions de l'École genevoise furent naturellement très remarquées; mais il ne fallut pas moins de 9 ans d'efforts avant que les résultats obtenus par Guye acquissent complètement droit de cité. C'est, en effet, en 1907 que le Comité international des poids atomiques se décide à adopter la nouvelle valeur arrondie 14,01 pour le poids atomique de l'azote et seulement en 1909, la valeur 107,88 pour le poids atomique de l'argent; et cette dernière modification n'a été adoptée qu'à la suite de nombreux travaux effectués à Harvard et à Genève.

Nous ne pouvons, dans les limites de cette étude, parler de tous les autres travaux entrepris par Guye et ses élèves dans le domaine des poids atomiques : recherches sur les poids atomiques du chlore, du brome, du carbone, du soufre, etc.; revision des points critiques des gaz purs; étude systématique des causes d'erreur affectant la détermination des poids atomiques. Cette dernière série de travaux porte plus spécialement sur les erreurs de pesées, sur celles provenant de l'occlusion des gaz dans les métaux, qui furent examinées à l'aide d'une élégante méthode microchimique, et sur l'anomalie dite de Hinrichs qui, d'après les résultats obtenus par Guye, doit être attribuée aux actions de surface.

Nous terminerons cette énumération un peu sèche en mentionnant encore que Guye, aidé de quelques collaborateurs, avait commencé il y a plusieurs années déjà, des recherches sur la

revision du coefficient de compressibilité des gaz très purs. Grâce aux perfectionnements successifs qui lui furent apportés, la méthode est maintenant tout à fait au point. De son lit de maladie, Guye suivait encore ces recherches avec un immense intérêt et quelques jours avant sa fin, très profonde fut sa satisfaction à l'annonce des premiers résultats obtenus qui sont d'une extrême précision. Ces travaux, conduits dans le même esprit que les précédents, feront d'ailleurs ou ont déjà fait l'objet de publications par les soins et avec la collaboration de ses derniers élèves (1).

Quant à l'importance des résultats atteints, une simple constatation la fera ressortir mieux que toutes les phrases : les travaux de Philippe Guye ont entraîné la revision de plus de la moitié des poids atomiques et l'établissement d'un système de nombres proportionnels qui représente le progrès le plus considérable accompli dans ce chapitre essentiel de la chimie, depuis les recherches de Marignac et de Stas.

Le mécanisme de la réaction chimique. — Kekulé, puis van t'Hoff ont admis que toute réaction dite de « substitution » devait être précédé de la formation d'un produit d'addition entre les substances réagissantes. C'est par suite de la formation de ces produits intermédiaires que les formules de la cinétique chimique ne sont souvent applicables à une réaction qu'après une période d'induction plus ou moins prolongée précédant l'état de régime, seul accessible aux interprétations simples de la mécanique chimique. Il est généralement impossible de mettre en évidence, par les méthodes chimiques habituelles, l'existence de ces combinaisons intermédiaires, nécessairement peu stables, puisqu'elles doivent se décomposer aisément dans les conditions même où elles ont pu prendre naissance.

C'est à Ph. A. Guye que l'on doit d'avoir attiré, par des recherches expérimentales très remarquables, l'attention des chercheurs sur la possibilité de déceler simplement des combinaisons d'addition à la limite inférieure, souvent très basse, de l'état liquide, et ce, par les méthodes de l'analyse thermique. Guye a donné ainsi une base sûre aux idées modernes sur le mécanisme des réactions de substitution qui admettent, dans tout système susceptible de donner de semblables réactions, l'existence de trois zones distinctes : *zone d'indifférence* à basse température,

(1) Cf *Helvetica Chimica Acta*, 1922, t. 5, p. 532.

puis, à température plus élevée, *zone d'addition* et enfin *zone de substitution.*

La fixation de l'azote. — Guye n'était pas, à proprement parler, un technicien, mais aucune des grandes questions industrielles ne lui était étrangère; beaucoup ont retenu sou attention, et le nom de Guye restera indissolublement attaché à la première réalisation industrielle de ce grand problème : « le pain à bon marché par l'activation de l'azote de l'air ».

Ph. A. Guye avait commencé l'étude de cette question en 1893 avec Aloys Naville et le Professeur C. E. Guye, auxquels se joignirent plus tard d'autres collaborateurs; les nombreuses difficultés qui se présentèrent au cours de ces recherches furent surmontées une à une, et les premières unités industrielles du four Guye, — que Guye appelait modestement le« four genevois, » — fonctionnent depuis 1921.

Il importe de remarquer ici que les principes posées dans les brevets Guye de 1895 sont restés véritablement les guides de tous les inventeurs en ce domaine : réfrigération de la fraction de gaz qui a traversé l'arc par l'air en excès, et rétrécissement de la veine gazeuse entre les électrodes. Cette technique est complétée, dans le procédé Guye, par l'utilisation d'arcs en série qui assure l'autorégulation des arcs les uns par les autres et permet d'augmenter la longueur totale des arcs pour un courant donné, — par l'emploi de bobines de self-induction sans fer, ce qui réduit au minimum la durée des battements d'extinction préjudiciables à la stabilité de l'arc, — par l'addition d'oxygène pour augmenter le rendement, — et, enfin, par la récupération, au moyen du froid, des oxydes d'azote produits par l'arc.

Guye s'était rendu compte très vite que le problème de l'acide nitrique n'était pas limité à sa synthèse. Les engrais constituent le principal emploi de l'azote combiné : or les vapeurs nitreuses des fours ne permettent l'obtention directe que d'un acide à 30 0/0 environ; d'autre part, le nitrate de chaux présente l'inconvénient d'être hygroscopique. Guye et ses collaborateurs ont recherché s'il ne serait pas possible d'obtenir les nitrates de sodiun et de potassium à partir de leurs chlorures et de l'acide nitrique dilué et ont fixé les conditions pratiques dans lesquelles on peut, dans cette réaction, éviter la formation de chlorure de nitrosyle, qui en est le gros écueil. Ils ont également étudié la solubilisation des phosphates — seuls ou mélangés de sels de potassium — au moyen de l'acide nitrique. D'autre part, après une étude systé-

matique de la concentration de l'acide nitrique dilué, Guye a pu établir un procédé permettant l'obtention d'acide à 98 0/0 à partir du peroxyde d'azote obtenu dans la récupération des oxydes d'azote par le froid.

Enfin Guye s'est préoccupé des emplois du peroxyde d'azote et de l'anhydride azoteux, qu'il préparait par action de l'oxyde azotique sur le premier de ces corps (les applications de l'anhydride azoteux présentent en particulier un réel intérêt dans le domaine de la chimie organique); il a également étudié l'anhydride nitrique, qu'il a préparé en traitant le peroxyde d'azote par l'ozone, ainsi que les solutions d'anhydride nitrique dans l'acide nitrique, — que Guye appelait très justement l'*oléum nitrique*.

On voit, par cette brève énumération, que ce n'est pas seulement de la synthèse nitrique, mais aussi des multiples détails du problème que Guye s'est réellement occupé. Il est l'un des premiers qui en comprirent toute l'étendue : « Le développement de cette jeune industrie, disait-il, il y a déjà longtemps,... touche à des problèmes économiques et sociaux de la plus haute importance dont dépendent l'avenir et la vitalité des nations civilisées. Il ne semble donc pas exagéré d'affirmer que le développement de cette nouvelle industrie sera un des événements les plus considérables du xxe siècle » (1).

IV

Par sa haute réputation scientifique, par l'aménité et la droiture de son caractère, Guye avait acquis une influence considérable dans les Sociétés savantes suisses et étrangères. En Suisse, il présida la « Société de physique et d'histoire naturelle » de Genève, faisait partie du Comité central de la « Société helvétique des sciences naturelles ». Il présida également la « Société suisse de chimie » et le « Conseil de la chimie suisse ».

Dans les grandes Commissions nationales ou internationales, — qui absorbèrent trop de son temps précieux, — il avait mis, sans compter, au service de la science, de son pays et de ses sympathies françaises, ses connaissances techniques, ses relations mondiales et aussi toute la puissance de son esprit et son dévouement inlassable.

Ce dévouement à la science et à son pays, Guye en a donné bien d'autres preuves, parmi lesquelles il faut placer la fondation,

(1) Ph. A. Guye, L'acide nitrique synthétique, p. 671 (Encyclopédie de Science Chimique appliquée, Paris ; Béranger, éditeur).

en 1903, du *Journal de Chimie physique* : il est à peine besoin de rappeler ici tout ce que l'on doit à Guye, à son journal, pour la diffusion de la Chimie physique dans le monde et en particulier dans les pays latins. D'autre part, plus récemment, Guye contribuait puissamment à la fondation des *Helvetica Chimica Acta*, ce périodique qui permet maintenant aux chimistes suisses de publier leurs travaux dans un journal édité dans leur pays et dans l'une quelconque de leurs langues nationales. La fondation de ce journal est véritablement un événement capital pour l'avenir de la science et de l'unité helvétiques.

L'activité féconde et désintéressée de Guye devait lui faire décerner les distinctions les plus flatteuses : membre d'honneur de presque toutes les grandes Sociétés savantes du monde, il était correspondant de l'Institut de France depuis 1912. Cependant Guye plaçait encore l'affection de ses élèves au-dessus de ces marques d'estime et de ces honneurs : ceux qui ont écrit ces lignes en apportent ici le témoignage ému. Dès l'abord, lorsqu'on suivait l'enseignement de Guye, on se rendait compte qu'on se trouvait en face d'un esprit supérieur, et aussi d'un Universitaire dans la plus belle acception du mot. Plus tard, au laboratoire de recherches, en contact plus intime avec lui, l'élève était conquis par le chef d'école qui lui apprenait à placer la science très haut au-dessus des mesquineries de la vie, et qui le persuadait que le culte de cette science oblige à faire preuve, hors du laboratoire, dans la vie, de rectitude et de probité. Le nombre de ceux dont il a ainsi formé l'esprit et orienté la vie est considérable.

On comprend qu'autour d'un tel Maître, se soit formée une véritable École, presque une famille, dont les membres se sont associés intimement au chagrin de ses proches et de ses amis et lui garderont une place spéciale dans leur esprit et dans leur cœur.

RAPPORT

DE LA COMMISSION INTERNATIONALE

DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

(1923)

Constitution de la Commission.

Le *Comité International des poids atomiques* tenait son mandat de l'Association Internationale des Sociétés chimiques qui fut dissoute durant la Grande Guerre et remplacée par l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.*

Au cours de sa deuxième Conférence, tenue à Bruxelles, le 30 juin 1921, l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée* a décidé de remplacer le *Comité International des Poids Atomiques* par une *Commission Internationale des Éléments Chimiques.* Le mandat de la nouvelle Commission est plus étendu que celui de l'ancien Comité. La découverte de l'Isotopie, d'abord dans le domaine des Éléments radioactifs, puis dans celui des Éléments non radioactifs, a posé des problèmes nouveaux non seulement en ce qui concerne les poids atomiques, mais encore relativement à la notion même de l'Élément chimique. En conséquence, l'*Union Internationale* a décidé que la nouvelle Commission serait chargée de faire connaître aux chimistes les divers progrès réalisés chaque année dans cette voie déjà si riche et si pleine de promesses pour l'avenir.

Il incombe à la Commission de dresser trois tables: une Table des Éléments radioactifs mentionnant leurs principales constantes, une Table des Isotopes, une Table des Poids atomiques.

L'*Union Internationale* a décidé que la Commission se composerait de douze membres au maximum. Elle a elle-même élu sept de ces membres : MM. Aston (Grande-Bretagne), Brauner (Tché-

coslovaquie), DEBIERNE (France), Ph.-A. GUYE (Suisse), RICHARDS (États-Unis d'Amérique), SODDY (Grande-Bretagne), URBAIN (France).

Elle a désigné à titre d'experts pour l'année 1922, M. BAXTER (États-Unis d'Amérique) et M. MOLES (Espagne). MM. CLARKE et THORPE ont été nommés présidents honoraires.

La Commission, libre de se compléter elle-même, a élu, à la suite du décès du regretté Ph.-A. GUYE, MM. BAXTER (États-Unis d'Amérique) et LEDUC (France).

D'après ses Statuts, la Commission a invité tous les organes nationaux de l'*Union Internationale* à créer dans leur pays des Commissions nationales dont elle pourra prendre ou recevoir avis sur toute question intéressant son activité.

Trois de ces Commissions nationales fonctionnent actuellement, en Espagne, en France et en Suisse.

Travaux de la Commission durant l'année 1921-1922.

La Commission a dressé deux Tables dont le besoin se faisait particulièrement sentir : une Table des Éléments radioactifs et une Table des Isotopes.

Les travaux de la Commission ne sont pas terminés en ce qui concerne la Table des Poids atomiques, qui sera publiée ultérieurement. Il en résulte que la Table pour 1922, dressée par l'ancien *Comité International des Poids Atomiques*, reste valable pour 1923. C'est pour cette raison que les nombres qui figurent dans la Table des Isotopes sous la rubrique « Poids atomiques » sont ceux de la Table Internationale pour 1922.

Dans le cas des Eléments radioactifs, figurent sous le titre « Masse atomique » les valeurs, arrondies au nombre entier le plus voisin, des poids atomiques de l'Uranium (Uranium I) du Thorium et du Radon (émanation du Radium).

La Commission a cru devoir modifier la nomenclature de plusieurs Éléments radioactifs.

Chacune des Tables est accompagnée d'un texte explicatif qui rend compte des signes, des symboles et des noms nouveaux adoptés par la Commission.

La Commission considère qu'elle n'a fait encore, en ce qui concerne les Éléments radioactifs et les Isotopes, qu'un travail provisoire. Elle reconnaît que les définitions et les nomenclatures qu'elle a adoptées ne forment pas un tout parfaitement homogène. En attendant qu'une réforme générale de la nomenclature des éléments radioactifs soit envisagée, elle a respecté, autant qu'il

était possible, les noms donnés par les inventeurs. C'est ainsi qu'avant d'adopter pour les trois émanations les noms de Radon, Actinon et Thoron, elle a demandé leur approbation à Mme Curie et à Sir E. Rutherford.

La Commission espère que les nouvelles Tables internationales seront favorablement accueillies du monde savant, et elle émet le vœu que les nombres qu'elle a adoptés soient universellement admis.

F. W. Aston, Gregory P. Baxter, Bohuslav Brauner,
A. Debierne, A. Leduc, T. W. Richards,
Frederick Soddy, G. Urbain.

TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES

(1923)

Numéro atomique. — *L'élément chimique* est défini par un *numéro atomique*. Ce nombre représente l'excès des charges positives sur les charges négatives dans la constitution du noyau atomique; théoriquement, le *numéro atomique* représente aussi le nombre d'électrons qui gravitent autour du noyau positif central de l'atome. Chaque *numéro atomique* représente, en outre, la place occupée par l'élément considéré dans la classification de Mendeleef.

Diverses méthodes ont été proposées pour déterminer les *numéros atomiques*. La principale consiste à les déduire des longueurs d'onde des raies des spectres de haute fréquence, par application de la loi de Moseley.

Éléments (simples et complexes). Isotopes. — La définition précédente étant admise, tout élément chimique peut être *simple* ou *complexe*, suivant que ses atomes sont de même masse ou de masses différentes. Dans ce dernier cas, l'élément admet autant d'*isotopes* qu'il y a de *masses atomiques* distinctes à considérer. Un élément *complexe* est une *pléiade d'isotopes*. Trois méthodes (J. J. Thomson, Aston, Dempster) ont été proposées pour déterminer les isotopes. La principale est celle d'Aston.

Notations. — Les éléments, simples ou complexes, sont désignés par les symboles ordinaires. Pour désigner un isotope particulier,

Table des Isotopes.

Élément.	Nombre atomique.	Poids atomique (1).	Nombre minimum d'isotopes.	Masses atomiques par ordre d'importance (2).	Précision en 0/0.	Observateur.	Références.
H	1	1,008	1	1,008	0,2	A.	3; 5
He	2	4,00	1	4	0,2	A.	3; 5
Li	3	6,94	2	7; 6		A., T., D.	9; 10; 14; 16
Gl	4	9,1	1	9		T.	17
B	5	10,9	2	11; 10	0,1	A.	6; 7
C	6	12,005	1	12		A.	2; 5
N	7	14,008	1	14	0,2	A.	3; 5
O	8	16,000	1	16		A.	2; 5
F	9	19,0	1	19	0,1	A.	6; 7
Ne	10	20,2	2	20; 22	0,1	A.	1; 4; 5
Na	11	23,00	1	23		A.	11; 14
Mg	12	24,32	3	24; 25; 26		D.	15; 16
Al	13	27,0	1	27		A.	21
Si	14	28,1	2	28; 29; (30)	0,1	A.	6; 7
P	15	31,04	1	31	0,2	A.	6; 7
S	16	32,06	1	32	0,2	A.	6; 7
Cl	17	35,46	2	35; 37	0,1	A.	2; 5; 13
A	18	39,9	2	40; 36	0,1	A.	3; 5; 8
K	19	39,10	2	39; 41		A.	11; 14
Ca	20	40,07	(2)	40; (44)		D.	18
Fe	26	55,84	(1)	56; (54)?	Voyez référ.	A.	19
Ni	28	58,68	2	58; 60	0,1	A.	12
Zn	30	65,37	4	64; 66; 68; 70		D.	18

As	33	74,96	1	75	0,1	A.	6; 7
Se	34	79,2	6	80; 78; 76; 82; 77; 74	0,1	A.	21
Br	35	79,92	2	79; 81	0,1	A.	6; 7
Kr	36	82,92	6	84; 86; 82; 83; 80; 78	0,1	A.	3; 5
Rb	37	85,45	2	85; 87		A.	11; 14
Sn	50	118,7	7 (8)	120; 118; 116; 124; 119; 117; 122; (121)	Voyez référ.	A.	20
I	53	126,92	1	127	0,2	A.	8; 13
Xe	54	130,2	7 (9)	129; 132; 131; 134; 136; 128; 130; (126); (124)	0,1	A.	3; 5; 8; 13; 21
Cs	55	132,81	1	133		A.	11; 14
Hg	80	200,6	(6)	(197-200); 202; 204	0,1	A.	2; 3; 5

1. *Nature*, 27 novembre 1919.
2. *Nature*, 18 décembre 1919.
3. *Nature*, 4 mars 1920.
4. *Philosophical Magazine*, avril 1920.
5. *Philosophical Magazine*, mai 1920.
6. *Nature*, 1er juillet 1920.
7. *Philosophical Magazine*, novembre 1920.
8. *Nature*, 9 décembre 1920.
9. Aston and Thomson, *Nature*, 24 février 1921.
10. Dempster, *Science*, 15 avril 1921.
11. Aston, *Nature*, 17 mars 1921.
12. Aston, *Nature*, 23 juin 1921.
13. Aston, *Philosophical Magazine*, juillet 1921.
14. Aston, *Philosophical Magazine*, septembre 1921.
15. Dempster, *Science*, 10 décembre 1921.
16. Dempster, *Phys. Review*, décembre 1921.
17. G.-P. Thomson, *Philosophical Magazine*, novembre 1921.
18. Dempster. *Phys. Review*, 19, p. 431, 1922.
19. Aston, *Nature*, 2 septembre 1922.
20. Aston, *Nature*, 24 juin 1922.
21. Aston, *Nature*, 18 novembre 1922.

Observateurs : A = Aston, D = Dempster, T = Thomson (G. P.).

(1) Valeurs internationales pour 1922.
(2) D'après l'intensité des bandes spectrales.

la masse atomique (1) de cet isotope est portée, en indice, à droite du symbole de la pléiade. Par exemple, Cl_{35} représente celui des isotopes du chlore, dont la masse atomique est 35. Ce nombre représente une masse relative, celle de l'atome d'oxygène (élément simple) étant supposée égale à 16.

Éléments figurant dans la Table. — Les plombs isotopiques, termes ultimes de la désintégration des éléments radioactifs, et les isotopes radioactifs figurent seulement dans la Table internationale des Éléments radioactifs. Dans la Table des isotopes, figurent seulement les éléments actuellement reconnus *simples*, et les éléments *complexes* dont les isotopes ont été déterminés avec une suffisante certitude.

Valeurs provisoires. — Les nombres placés entre parenthèse sont considérés seulement comme provisoires.

(1) Le terme de *masse atomique* est réservé aux isotopes ou aux éléments simples, considérés d'un point de vue isotopique. Le terme *poids atomique* conserve son sens habituel, et se rapporte aux éléments en dehors de toute considération relative à l'isotopie.

TABLE INTERNATIONALE

DES ÉLÉMENTS RADIOACTIFS

AVEC LEURS PRINCIPALES CONSTANTES

(1923)

λ (*sec.*)$^{-1}$ est la *constante radioactive* intervenant dans les *équations de transformation* :

$$dQ = -\lambda Q dt \qquad Q = Q_0 e^{-\lambda t} \qquad \log_{10} \frac{Q_0}{Q} = 0,4343 \lambda t$$

dans lesquelles Q_0 est la quantité initiale, et Q la quantité restant après un temps t (secondes).

$\lambda = -\frac{dQ}{Q} \frac{1}{dt}$ représente la fraction d'élément transformée, rapportée à l'unité de temps.

En cas de transformation double, les valeurs entre [ ] se rapportent aux constantes correspondant aux ramifications séparées, la constante globale n'étant pas mise entre crochets.

Le signe (?) indique que la valeur a été indirectement déduite du parcours des rayons α émis.

$\theta = \frac{1}{\lambda}$ est la *vie moyenne* des atomes radioactifs.

T est la *période*, c'est-à-dire le temps durant lequel la quantité de radioélément diminue de moitié :

$$\lambda T = -\log_e 0,5 = 0,69315 \quad \text{et} \quad \theta = 1,443\, T$$

Radiation. — Le signe ( ) indique que la radiation est relativement faible.

a_0 est, en cm., le *parcours* des rayons α dans l'air à 0° C. et sous la pression de 760 mm. de mercure.

T	$\theta = \frac{1}{\lambda}$	λ(sec.)$^{-1}$	Nom	Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	Isotope
			Famille de l'Uranium				
$4{,}67.10^9$ ans	$6{,}75.10^9$ ans	$4{,}7.10^{-18}$	*Uranium I*	UI	238	92	U
24,6 jours	35,5 jours	$3{,}26.10^{-7}$	*Uranium* X_1	UX_1	234	90	Th
1,15 minutes	1,65 minutes	0,010	*Uranium* X_2	UX_2	234	91	Pa
2.10^6 ans	3.10^6 ans	10^{-14} (?)	*Uranium II*	UII	234	92	U
$6{,}9.10^4$ ans	10^5 ans	$3{,}2.10^{-13}$	*Ionium*	Io	230	90	Th
1690 ans	2440 ans	$1{,}30.10^{-11}$	*Radium*	Ra	226	88	Ra
3,85 jours	5,55 jours	$2.085.10^{-6}$	*Radon*	Rn	222	86	Rn
3,0 minutes	4,32 minutes	$3{,}85.10^{-3}$	*Radium A*	RaA	218	84	Po
26,8 minutes	38,7 minutes	$4{,}30.10^{-4}$	*Radium B*	RaB	214	82	Pb
19,5 minutes	28,1 minutes	$5{,}92.10^{-4}$	*Radium C*	RaC	214	83	Bi
10^{-6} seconde	10^{-6} seconde	10^6 (?)	*Radium C'*	RaC'	214	84	Po
16,5 ans	23,8 ans	$1{,}33.10^{-9}$	*Radium D*	RaD	210	82	Pb
5,0 jours	7,2 jours	$1{,}61.10^{-6}$	*Radium E*	RaE	210	83	Bi
136 jours	196 jours	$5{,}90.10^{-8}$	*Radium F* (Polonium)	RaF (Po)	210	84	Po
.....	.....	.....	*Radium Ω'* (Plomb)	Ra Ω' (Pb_{206})	206	82	Pb
.....	.....	[$1{,}8.10^{-7}$]	*Radium C*	RaC	214	83	Bi
1,4 minutes	2,0 minutes	$8{,}3.40^{-3}$	*Radium C''*	RaC''	210	81	Tl
.....	.....	.....	*Radium Ω''* (Hypothétique)	Ra Ω''	210	82	Pb
			Famille				
.....	.....	.....	*Uranium ?*		?	92	U
1,04 jours	1,5 jours	$7{,}8.10^{-6}$	*Uranium Y*	UY	?	90	Th
$1{,}2.10^4$ ans	$1{,}7.10^4$ ans	$1{,}9.10^{-12}$	*Protoactinium*	Pa	?	91	Pa
20 ans	28,8 ans	$1{,}1.10^{-9}$	*Actinium*	Ac	?	89	Ac
19,5 jours	28,1 jours	$4{,}11.10^{-7}$	*Radioactinium*	RdAc	?	90	Th
11,4 jours	16,4 jours	$7{,}06.10^{-7}$	*Actinium X*	AcX	?	88	Ra

Radiation	a_0	V	μ_β Al	μ_γ Al	μ_γ Pb	Notes
et du Radium.						
α	2,37	0,0456	.....	.....	.....	1
β	.....	.....	463	.....	.....	....
β(γ)	.....	.....	14,4	24; 07; 14	0,72	2
α	2,75	0,0479	.....	.....	.....	....
α	2,85	0,0485	.....	.....	.....	....
α(β + γ)	3,13	α 0,0500; β 0,52; 0,65	312	354; 16; 0,27	.....	....
α	3,94	0,0540	.....	.....	.....	3
α	4,50	0,0565	.....	.....	.....	....
β(γ)	.....	0,36; 0,41; 0,63; 0,70; 0,74	13,1; 80	230; 40; 0,51	.....	....
99,97 0/0 β et γ	.....	0,736; 0,862; 0,949; 0,957;	13,2; 53	0,115	0,50	4
α	6,57	0,0641	.....	.....	.....	....
(β et γ)	.....	0,33; 0,39	5500	45; 0,99	.....	5
β	.....	.....	43,3	.....	.....	....
α(γ)	3,58	0,0523	.....	585	.....	....
.....	.....	.....	.....	.....	.....	....
0,03 0/0 α	?	.....	.....	.....	.....	....
β	.....	.....	.....	.....	.....	6
.....	.....	.....	.....	.....	.....	....
de l'Actinium.						
α	.....	.....	.....	.....	.....	7
β	.....	.....	Env. 300	.....	.....	....
α	3,314	0,0510	.....	.....	.....	8; 9
—	.....	.....	.....	.....	.....	....
α(β)	4,36	α 0,0559; β 0,38; 0,43; 0,49; 0,53; 0,60; 0,67; 0,73	Env. 170	25; 0,19	.....	....
α	4,17	0,0550	.....	.....	.....	....

T	$\theta = \frac{1}{\lambda}$	λ (sec.)$^{-1}$	Nom	Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	Isotope
							Famille
3,9 secondes	5,6 secondes	0,178	*Actinon*	An	?	86	Rn
$2,0.10^{-3}$ sec.	$2,9.10^{-3}$ sec.	345	*Actinium A*	AcA	?	84	Po
36,1 minutes	52,1 minutes	$3,2.10^{-4}$	*Actinium B*	AcB	?	82	Pb
2,15 minutes	3,10 minutes	$5,37.10^{-3}$	*Actinium C*	AcC	?	83	Bi
4,71 minutes	6,83 minutes	$2,44.10^{-3}$	*Actinium C''*	AcC''	?	81	Tl
.....	.....	.....	*Actinium Ω''* (Hypothétique)	Ac Ω''	?	82	Pb
							Famille
$1,31.10^{10}$ ans	$1,89.10^{10}$ ans	$1,68.10^{-18}$	*Thorium*	Th	232	90	Th
6,7 ans	9,67 ans	$3,28.10^{-9}$	*Mésothorium 1*	MsTh1	228	88	Ra
6,2 heures	8,9 heures	$3,12.10^{-5}$	*Mésothorium 2*	MsTh2	228	89	Ac
2,02 ans	2,91 ans	$1,09.10^{-8}$	*Radiothorium*	RdTh	228	90	Th
3,64 jours	5,25 jours	$2,20.10^{-6}$	*Thorium X*	ThX	224	88	Ra
54 secondes	78 secondes	0,0128	*Thoron*	Tn	220	86	Rn
0,14 seconde	0,20 seconde	5,0	*Thorium A*	ThA	216	84	Po
10,6 heures	15,3 heures	$1,82.10^{-5}$	*Thorium B*	ThB	212	82	Pb
60 minutes	87 minutes	$1,92.10^{-4}$ $[1,25.10^{-4}]$	*Thorium C* —	ThC	212	83	Bi
10^{-11} sec.	10^{-11} sec.	10^{11} (?)	*Thorium C'*	ThC'	212	84	Po
.....	.....	.....	*Thorium Ω'* (Plomb)	Th Ω' (Pb_{208})	208	82	Pb
.....	.....	$[6,7.10^{-5}]$	*Thorium C* —	ThC	212	83	Bi
3,1 minutes	4,5 minutes	$3,70.10^{-3}$	*Thorium C''*	ThC''	208	81	Tl
.....	.....	.....	*Thorium Ω''* (Plomb)	Th Ω'' (Pb_{208})	208	82	Pb
.....	.....	.....	*Potassium*	K	39,1	19	K
.....	.....	.....	*Rubidium*	Rb	85,5	37	Rb

Radiation	a_0	V	μ_β Al	μ_γ Al	μ_γ Pb	Notes
de l'Actinium (*Suite.*)						
α	5,40	0,0600	.....	.....	.....	10
α	6,16	0,0627	.....	.....	.....	....
(β et γ)	.....	.....	Tr.grand	120; 31; 0,45	.....	....
α	5,12	0,0589	.....	.....	.....	11
β et γ	.....	.....	28,5	0,198	1,2 à 1,8	12
.....	.....	.....	.....	.....	.....	....
du Thorium.						
α	2,58	0,0469	.....	.....	.....	13
—	.....	.....	.....	.....	.....	....
β et γ		0,37; 0,39; 0,43; 0,50; 0,57; 0,60; 0,66 et > 0,70	20,2 à 38,5	26; 0,116	0,62	....
α(β)	3,67	α 0,0527; β 0,47; 0,51	.....	.....	.....	....
α	4,08	0,0546	.....	.....	.....	....
α	4,74	0,0574	.....	.....	.....	14
α	5,40	0,0600	.....	.....	.....	....
β et γ	.....	0,63; 0,72	110	160; 32; 0,36	.....	....
65 0/0 β	.....	(C—C″) 0,29; 0,36; 0,93 à 0,95	14,4	.....	.....	15
α	8,16	0,0688	.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	.....	.....	.....	....
35 0/0 α	4,55 ? 4,69	0,0572	.....	.....	.....	16
β et γ	.....	(Voyez ThC)	21,6	0,096	0,46	17
.....	.....	.....	.....	.....	.....	....
β	.....	.....	22 à 38	.....	.....	18
β	.....	.....	308 à 347	.....	.....	

Le parcours à τ°C. et sous p. mm. de mercure est :

$$a = \frac{a_0(273 + \tau)760}{273p}$$

V est la vitesse des rayons α ou β rapportée à celle de la lumière. Pour la convertir en cm. par seconde, il faut la multiplier par 3×10^{10}. Pour les rayons α :

$$V = 0,0342\, a_0^{1/3}$$

μ_β Al est le *coefficient d'absorption* des rayons β dans l'aluminium, l'épaisseur étant mesurée en cm.

μ_γ Al et μ_γ Pb sont les *coefficients d'absorption* des rayons γ, respectivement dans l'aluminium et dans le plomb, l'épaisseur étant mesurée en cm.; le dernier n'est donné que pour les rayons γ les plus pénétrants.

Si I_0 est l'intensité initiale et I l'intensité restant après le passage à travers x cm. du corps absorbant :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \qquad \log_{10} \frac{I_0}{I} = 0,4343\, \mu x$$

Si D est l'épaisseur correspondant à l'absorption de la moitié de la radiation :

$$\mu D = 0,693$$

Remarques relatives à la nomenclature.

Il est désirable que la nomenclature admise par la Commission Internationale soit universellement acceptée, bien qu'elle ne soit présentée qu'à titre provisoire et comme base de discussion, en vue d'établir une nomenclature rationnelle définitive.

Les particularités les plus importantes sont :

1° Les trois émanations radioactives ont reçu les noms de radon, actinon, thoron, avec les symboles Rn, An, Tn, pour rappeler à la fois leur origine et leur caractère chimique en tant que membres de la famille des gaz rares, dont la valence est zéro;

2° Dans les ramifications qui se forment à partir des corps C, le signe (′) a été employé pour désigner les produits résultant de l'émission des rayons β (isotopes du polonium), et le signe (″) pour désigner les produits résultant de l'émission des rayons α (isotopes du thallium);

3° Les produits ultimes ont été désignés par la lettre Ω.

Explication des notes.

Note 1. — *Uranium I.* La valeur de θ est donnée par l'équation :

$$\theta = \frac{1}{\lambda} = 2440 \times 0,97 \times 3 \times 10^6 \times \frac{226}{238} = 6,75 \times 10^9$$

dans laquelle le facteur 2440 représente la vie moyenne du radium en années, le facteur 0,97 le coefficient de ramification, et $3 \times 10^6 \times \frac{226}{238}$ le rapport qui existe entre le nombre des atomes de l'uranium et du radium dans les minéraux en équilibre.

Si la famille de l'actinium est indépendante de celle de l'uranium I, λ ne peut être calculé par cette méthode. La valeur de λ, obtenue par la numération directe des particules α émises par les composés de l'uranium, est :

$$4,57 \times 10^{-18} \text{ d'où } \theta = 7.10^9 \text{ années et } T\ 4,8.10^9 \text{ années}$$

Note 2. — Uranium X_2 est quelquefois désigné du nom de brévium.

Note 3. — Radon remplace *émanation du radium* et *niton* (autrefois proposé par Sir William Ramsay).

Note 4. — *Radium C* subit une double désintégration : 99,97 0/0 des atomes se transforment par émission de rayons β en donnant le corps RaC', qui émet des rayons α ; et 0,03 0/0 se transforment par émission de rayons α en donnant le corps RaC'' qui émet des rayons β.

Note 5. — *Radium D* est parfois désigné du nom de radioplomb.

Note 6. — *Radium C''* est fréquemment représenté par RaC_2.

Note 7. — *Uranium Y.* Cet élément est le premier membre connu de la famille de l'actinium. Il est possible qu'il dérive de l'uranium I ou de l'uranium II. Dans ce cas, 3 0/0 des atomes d'uranium donneraient naissance à la famille de l'actinium, et 97 0/0 à la famille du radium.

On a fait également l'hypothèse que la famille de l'actinium serait engendrée par un troisième isotope (hypothétique) de l'uranium, pour lequel le nom d'actino-uranium a été proposé.

Note 8. — *Protoactinium*, désigné parfois du nom d'eka-tantale.

Note 9. — Une nouvelle substance radioactive dénommée uranium Z, isotope du protoactinium, accompagne l'uranium en quantité minime (*D. ch. G.*, 1921, t. **54** (B), p. 1131). Sa période est de 6 à 7 heures. Il émet un rayonnement β pour lequel D_{Al} varie

de 0,0014 à 0,012. Son ascendant direct est un isotope du thorium, mais il n'a pu, jusqu'ici, trouver de place dans les familles d'éléments radioactifs.

Note 10. — *Actinon* désigne l'émanation de l'actinium.

Note 11. — *Actinium C.* 0,2 0/0 des rayons α émis par ce corps ayant un parcours $a_0 = 6,10$, au lieu de 5,12, on en a conclu que 0,2 0/0 des atomes subissent une transformation par émission de rayons β, comme c'est le cas dans les ramifications partant du radium C et du thorium C (*Phil. Mag.*, **1914** (VI), t. **27**, p. 690; t. **28**, p. 818). Des expériences supplémentaires paraissent désirables.

Note 12. — *Actinium C''* est nommé aussi actinium D.

Note 13. — *Thorium.* La valeur indiquée pour λ est celle qui résulte d'une numération directe des particules α émises par les composés du thorium. Toutes les autres valeurs sont inférieures; la plus faible est 0,55 de celle indiquée dans le tableau, et conduit aux valeurs $\theta = 3,45.10^{10}$ années et $T = 2,37.10^{10}$ années (*Phys. Zeit.*, 1918, t. **19**, p. 259).

Note 14. — *Thoron* désigne l'émanation du thorium.

Note 15. — *Thorium C* subit une double désintégration : 65 0/0 des atomes subissent une transformation par émission de rayons β en donnant le corps Th C' qui émet des rayons α, et 35 0/0 subissent une transformation par émission de rayons α en donnant le corps Th C'', qui émet lui-même des rayons β.

Note 16. — *Thorium C.* La valeur $a_0 = 4,69$ est celle qui correspond à $V = 0,0572$, qui a été directement mesurée.

Note 17. — *Thorium C''*, appelé antérieurement thorium D.

Note 18. — *Potassium* et *rubidium.* Ces éléments émettent des rayons β, mais ne montrent pas d'autres signes de radioactivité.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1923.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. JOSÉ J. CERDEIRAS ALONSO, professeur à l'Institut de chimie industrielle de Montevideo.

M. Manuel Gimenez GARCIA, docteur en pharmacie, à Cazorla (Jaen) (Espagne).

M. THOMAS, professeur à l'Institut de chimie biologique de Cluj (Roumanie).

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Georges ROCHE, étudiant à l'Institut de chimie, 8, rue Romiguières, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et GIRAN.

M. R. BIED-CHARRETON, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-constructeur, 14, chemin de Montbrillaud, à Lyon-Monplaisir;

M. Reginald R. STRATFORD, lecturer in Organic Chemistry, Agricultural College, à Ontario (Canada), actuellement à l'Institut chimique de Lyon;

présentés par MM. V. GRIGNARD et P. JOB.

M. Ed. BURÈS, assistant à l'Université tchèque de Prague, Albertov;

M. le Dr I. SIL, chef de l'hôpital, à Kolin (Bohême);

M. le Dr V. KREPELLA, fabrique de produits chimiques, à Kolin;

M. H. HRANICKA, fabrique de produits chimiques, à Kolin;

présentés par MM. E. VOTOCEK et J. HANUS.

M. le Dr Paul CRISTOL, préparateur à la Faculté de médecine de Montpellier, présenté par MM. E. DERRIEN et E. FOURNEAU.

M. Albert Dondelinger, préparateur à l'Institut chimique de Nancy, 24, à Nancy, rue Claudot, présenté par MM. F. Bourion et Courtot.

Mlle Louise Blaquier, chimiste diplômée de l'Institut technique de l'Université de Marseille, 49, rue Terrasse, à Marseille, présentée par MM. Berg et Karl.

M. Le Coultre, ingénieur-chimiste, Institut technique, place Victor-Hugo, à Marseille, présenté par MM. Tian et Karl.

M. Rozan de Mazilly, directeur de la Société anonyme du chocolat Rozan, à Oloron-Sainte-Marie (Basses-Pyrénées);

M. Casamada Ramon, professeur à la Faculté de Pharmacie, Barcelone;

M. le Dr Agell y Agell, directeur de l'Institut de chimie appliquée, 187, Calle Urgell, Barcelone;

M. Léonard Leprévost, chimiste industriel, à Balau del Vidre (Pyrénées-Orientales);

présentés par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les isotopes, de F. W. Aston, traduction de Mlle S. Weill, préface de G. Urbain (J. Hermann, éditeur).

Traité de chimie générale, de Nernst, 2e partie, traduction de A. Corvisy (J. Hermann, éditeur).

Contribution à l'étude de la physiopathologie du zinc et en particulier de sa signification dans les tumeurs, de P. Cristol.

Recherches sur le sulfure d'éthylène, thèse de S. Eschenbrenner.

M. le Président informe la Société de la nomination au grade de Chevalier de la Légion d'honneur, au titre militaire, de nos collègues J. Desalme et H. Masson, et, au titre civil, de notre collègue H. Rogier; il exprime à nos collègues les félicitations de la Société.

Le Comité du patronage du *Congrès du chauffage industriel* a envoyé un programme de ce Congrès dont nous extrayons ce qui suit :

BUT DU CONGRÈS

Article premier. — Le Congrès a pour but l'étude scientifique des questions relatives à l'utilisation des combustibles et à la production économique de la chaleur dans l'industrie.

INSCRIPTIONS. — COTISATIONS

Art. 2. — Toute personne désirant prendre part au Congrès est priée de demander son inscription par lettre au secrétariat du Congrès, 246, boulevard Saint-Germain, Paris (7e).

Art. 3. — Il sera demandé aux congressistes une cotisation dont le minimum est fixé à 30 francs. Les congressistes sont priés de vouloir bien adresser cette somme au président ou à l'un des secrétaires du Congrès en même temps que leur demande d'inscription. Les mandats ou chèques devront être établis au nom du Crédit Lyonnais, agence X, pour le compte du Congrès du chauffage industriel.

Art. 5. — Toute personne ou société inscrite comme membre du Congrès recevra les résumés des communications et rapports visés aux articles 11 et 13, ainsi que tous documents préparatoires aux délibérations du Congrès. Il lui sera délivré une carte donnant le droit de prendre part aux séances.

Recherches sur le sulfure d'éthylène.

Au nom de M. Eschenbrenner et au sien, M. Delépine expose quelques résultats nouveaux obtenus en soumettant le sulfure d'éthylène à l'action de divers réactifs et, plus particulièrement, de l'acide chlorhydrique.

Cet acide se fixe sur le sulfure d'éthylène (comme sur l'oxyde) pour engendrer la chlorhydrine du thioglycol $SH.CH^2.CH^2.Cl$ et celle du thiodiglycol une fois sulfhydrylé $SH.CH^2.CH^2.S.CH^2.CH^2.Cl$ ainsi que des substances plus condensées. On peut aussi préparer une bromhydrine.

La fonction mercaptan de la chlorhydrine est affirmée par sa transformation en disulfure ($-S.CH^2.CH^2.Cl$), en acide chloroéthane-sulfonique $Cl.CH^2.CH^2.SO^3H$, sa condensation avec l'acétone pour engendrer un mercaptol transformable en sulfonal dichloré $(CH^3)^2C(SO^2.CH^2.CH^2Cl)$. Ce sulfonal s'obtient aussi en oxydant le mercaptol formé à partir de la chlorhydrine préparée en éthérifiant le thioglycol $SH.CH^2.CH^2.OH$.

D'autres réactions avec l'ammoniaque, l'acide acétique, le nitrate d'argent, fournissent des produits fort mal définis. L'oxydation du sulfure d'éthylène conduit principalement à l'acide acétosulfonique $SO^3H.CH^2.CO^2H$.

Action des organomagnésiens sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine.

L'action des composés organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire a été étudiée par MM. Iotsitsch, Kling, Fourneau et Tiffeneau : on obtient des produits différents suivant que le composé organo-métallique mis en œuvre est alcoylé ou arylé. M. R. Delaby s'est demandé s'il en serait encore ainsi en faisant réagir l'épibromhydrine-2.3 de l'éthylglycérine : les résultats obtenus sont tout à fait analogues. Un mémoire détaillé sur cette question paraîtra d'ailleurs au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 11 MAI 1923

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Georges Roche, étudiant à l'Institut de chimie, 8, rue Romiguières, à Toulouse.

M. R. Bied-Charreton, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-constructeur, 14, chemin de Montbrillaud, à Lyon-Monplaisir.

M. Reginald R. Stratford, lecturer in Organic Chemistry, Agricultural College, à Ontario (Canada), actuellement à l'Institut chimique de Lyon.

M. Ed. Burès, assistant à l'Université tchèque de Prague, Albertov.

M. le Dr I. Sil, chef de l'hôpital, à Kolin (Bohême).

M. le Dr V. Krepella, fabrique de produits chimiques, à Kolin.

M. H. Hranicka, fabrique de produits chimiques, à Kolin.

M. le Dr Paul Cristol, préparateur à la Faculté de médecine de Montpellier.

M. Albert Dondelinger, préparateur à l'Institut chimique de Nancy, 34, à Nancy, rue Claudot.

Mlle Louise Blaquier, chimiste diplômée de l'Institut technique de l'Université de Marseille, 49, rue Terrasse, à Marseille.

M. Le Coultre, ingénieur-chimiste, Institut technique, place Victor-Hugo, à Marseille.

M. Rozan de Mazilly, directeur de la Société anonyme du chocolat Rozan, à Oloron-Sainte-Marie (Basses-Pyrénées).

M. Casamada Ramon, professeur à la Faculté de Pharmacie, Barcelone.

M. le Dr Agell y Agell, directeur de l'Institut de chimie appliquée, 187, Calle Urgell, Barcelone.

M. Léonard Leprévost, chimiste industriel, à Balau del Vidre (Pyrénées-Orientales).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. André Crétin, 38, rue Saint-Sulpice, Paris, 6e, présenté par MM. Ph. Landrieu et Ch. Dufraisse.

M. Henri Pied, licencié ès sciences physiques, ingénieur E. P. C. I., 27, rue de la Chapelle, présenté par MM. Moureu et Urbain.

M. François Baylocq, ingénieur-chimiste, laboratoire de chimie organique au Collège de France, présenté par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Antonio Garcia Banus, professeur de chimie organique à la Faculté des Sciences de Barcelone, présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

M. Modesto Maestre Ibanez, Dr en pharmacie, pharmacien de l'hôpital général, 8, Gloreate de Atocha à Madrid, présenté par MM. Ch. Moureu et Mourelo.

M. le Dr N. T. Deleanu, professeur à l'Université de Jassy;

Mlle Élisa Spiresco, Str. Popovici 11, à Bucarest;

Mlle Maria Iliescu, Str. Calusei 60, à Bucarest ;

Maior Filip Popescu, Str. Uranus 32, à Bucarest ;

Capitaine C. Harsovescu, Str. Isvor 151, à Bucarest :

M. Pop Cornel, Spitalul militar « Regina Elisabeth », à Bucarest ;

présentés par MM. St. Minovici et Al. Jonescu.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La pratique électrochimique, de Erich Muller, traduction de J. Barbaudy (Béranger, éditeur).

Recherches sur la variation de l'iode chez les principales laminaires de la côte bretonne, de P. Freundler et Mlles Y. Ménager et Y. Laurent.

Théorie et pratique des colloïdes en biologie et en médecine, de W. Kopaczewski.

M. le Président prend la parole dans les termes suivants :

Mes chers collègues,

Je suis heureux de vous signaler que le premier Congrès des chimistes polonais vient de terminer ses travaux. Il a eu un grand succès. Plus de 780 chimistes y assistaient et 120 communications scientifiques, technologiques et économiques y ont été présentées.

Les sections, au nombre de dix, étaient les suivantes :

Chimie Minérale et Physique.
Chimie Organique.
Chimie Biologique.
Technologie.
Construction des machines.
Industrie organique.
Pétroles et combustibles liquides.
Raffinerie.
Industrie pharmaceutique.
Pédagogie.

Le prochain Congrès aura lieu dans trois ans à Cracovie. Il faut espérer qu'à ce moment les conditions du voyage seront plus faciles et qu'un certain nombre d'entre nous pourront répondre à l'invitation de nos collègues polonais.

La cémentation métallique. I. *Etudes qualitatives.*

M. H. Weiss expose ce qui suit :

La cémentation métallique (mot employé par extension du terme cémentation au carbone) est la pénétration d'un métal par un autre, l'un au moins des deux restant à l'état solide.

L'importance pratique de ce procédé serait de pouvoir généraliser la fabrication de pièces métalliques ayant des propriétés différentes à leur surface et dans leur masse. L'intérêt théorique de cette question est l'étude du transport de matière se produisant à l'intérieur de l'état solide.

Les principaux travaux à ce sujet ont été faits par Spinon (1894), Sir Roberts Austen (1796), Maring (1909), Bruni et Meneghini (1911), Guillet et Bernard (1914). Ils ont montré l'existence du déplacement de la matière à l'état solide, dans un certain nombre de cas.

Couple cuivre-zinc. — Des expériences préliminaires sur la

pénétration mutuelle du cuivre et du zinc nous ont renseignés sur les principales difficultés techniques de ce problème.

Ce sont : 1° La réalisation de températures bien déterminées pendant de longues durées ;

2° Des conditions de contact. A ces dernières se rattache la nécessité d'opérer en tubes scellés dans un vide de l'ordre du 1/1.000 de mm. de mercure.

Dans des communications antérieures, nous avons décrit les dispositifs que nous avons adoptés pour résoudre ces questions. Les contacts assurés par voie mécanique nous ont donné satisfaction dans la presque totalité des cas.

Divers couples de métaux étudiés. — En vue de nous guider vers le choix des exemples les plus favorables aux études quantitatives et de nous éclairer sur la nature du phénomène, suivant la nature du diagramme thermique du couple de métaux, nous avons fait quelques expériences sur les corps suivants :

1° Cuivre d'une part en contact successivement avec Zn, Sn, Al et Sb. Ces corps donnent naissance à des composés définis en solutions solides intermédiaires ;

2° Cuivre en contact avec Fe ou Ag. Le diagramme thermique est le type de celui des alliages à miscibilité très faible à l'état solide ;

3° Cuivre en contact avec Au ou Ni. Ce sont des solutions solides continues avec ou sans alliage à point de fusion minimum.

Conclusions. — Les pénétrations mutuelles à l'état solide se font dans deux cas :

1° Par la propagation d'une ou de plusieurs réactions chimiques ;

2° Par un phénomène de diffusion dans des solutions solides.

Si l'on dépasse la température de fusion de l'un des alliages susceptibles de se former deux circonstances peuvent se présenter :

1° La courbe de fusibilité des alliages ne présente pas de minimum : le phénomène ne diffère pas sensiblement de celui à l'état solide ;

2° La courbe de fusibilité présente un minimum : le phénomène s'accélère énormément.

Sur quelques ozonides. Détermination de quelques constitutions.

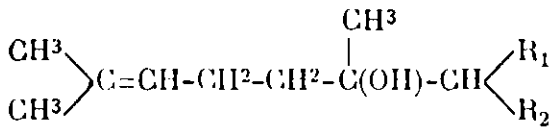
MM. V. Grignard et R. Escourrou ont utilisé l'action de l'ozone pour élucider la constitution de divers hydrocarbures qu'ils ont obtenus par déshydratation d'alcools résultant de l'action de

R.MgX sur la méthylhepténone naturelle (Voir P. V. de la séance du 17 mars à Lyon, *Bull.* 1922, p. 391.)

Ils ont employé l'ozoniseur de Guntz, à 4 tubes, actionné par une bobine donnant une étincelle de 20 cm. Les ozonides ont été préparés en général dans $CHCl^3$.

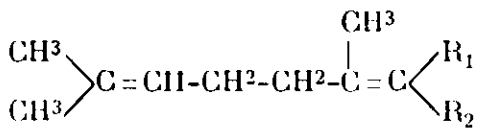
Les hydrocarbures à étudier étaient de deux sortes :

1° Ceux qui proviennent de la déshydratation pure et simple de méthylhepténols tertiaires de formule :

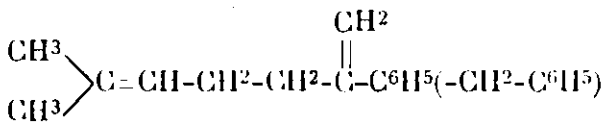


dans laquelle R_1 et R_2 peuvent représenter de l'hydrogène.

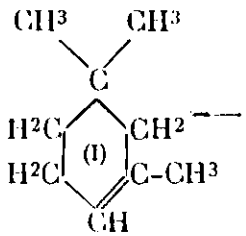
Cette déshydratation, réalisée de préférence par l'acide métaphosphorique a toujours conduit dans la série aliphatique à la forme :



Mais, dans le cas où le radical soudé au méthylhepténol est C^6H^5 ou CH^2-C^6H^5 (action de C^6H^5MgBr ou $C^6H^5.CH^2.MgBr$ sur la méthylhepténone), la déshydratation porte alors sur le CH^3 et donne :

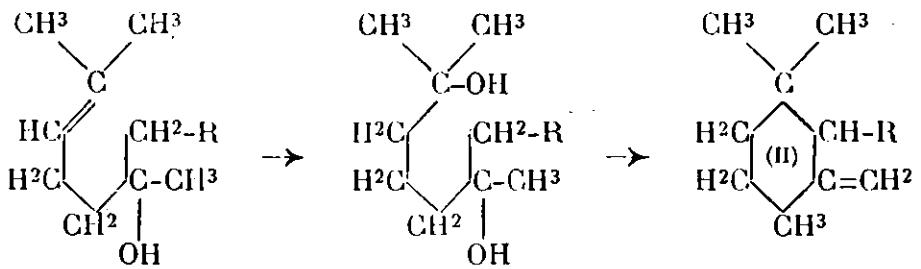


2° Quand la déshydratation est effectuée au moyen de l'acide oxalique anhydre, on obtient au contraire des hydrocarbures cycliques dont le premier terme dérivé du méthyl-méthylhepténol, était considéré, d'après Tiemann, comme étant l'α-cyclogéraniolène (I) :



Cependant l'ozonisation donne abondamment méthanal et acide

formique, ce qui conduit à admettre que l'on a affaire à un γ-cyclogéraniolène (II) dont la formation s'explique sans difficulté :



Il en a été de même pour les homologues supérieurs, y compris celui qui dérive du benzylméthylhepténol, tandis que le phénylméthylhepténol ne se prête pas à la cyclisation.

Ce dernier fait vient à l'appui de la constitution établie qui est encore corroborée par l'exaltation de la réfraction moléculaire conforme à des observations antérieures d'Eisenbohr et de Wallach sur des hydrocarbures à $=CH^2$ nucléaire.

M. A. Brochet fait observer qu'en 1909 M. A. Haller a eu l'idée de déterminer la constitution du ricinoléate de méthyle au moyen des produits de décomposition de son ozonide par l'eau. Pour ces recherches qu'ils ont fait en collaboration, MM. Haller et Brochet ont utilisé précisément un appareil dont chaque élément était formé de deux tubes Berthelot de grandes dimensions jumellés par la partie inférieure, ce qui rendait le montage très facile. En raison de la tension élevée, 20.000 volts, ils ont pu remplacer l'acide sulfurique par de l'eau. Les quatre éléments de l'appareil montés en parallèle étaient placés dans un récipient à eau courante dans lequel se trouvait une lame de plomb reliée à un pôle du transformateur. L'emploi d'un appareil ayant un pôle à la terre présentait l'avantage qu'un seul conducteur était dangereux, celui amenant le courant aux électrodes centrales des tubes. Ce conducteur pouvait être facilement isolé, ce qui rendait la manœuvre de l'appareil à peu près sans danger.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 57. — Sur la chaleur de formation des solutions solides; par M. G. BRUNI.

(21.3.1923).

Dans un des derniers numéros du Bulletin (1), M. Ph. Landrieu publie les intéressantes conférences faites au Collège de France sur « Combinaisons doubles et cristaux mixtes-racémiques et pseudo-racémiques ». Il s'occupe des variations d'énergie qui correspondent à la formation des cristaux mixtes, et il dit que des recherches sur ce sujet important « il n'en a été fait qu'un très petit nombre » . En effet, il ne cite que celles de M. Sommerfeld (2) sur trois couples de sels qui donnent, dans un cas, une valeur nulle et dans les autres deux des valeurs très faibles de la chaleur de formation des cristaux mixtes. « Les mesures de Sommerfeld n'ont malheureusement pas été confirmées par d'autres travaux. » Il en conclut toutefois que les chaleurs de formation des cristaux mixtes sont très voisines de zéro, ce qui les différencie des sels doubles. Qu'il me soit permis de faire remarquer que les choses sont en réalité bien différentes.

En effet, dans les neuf systèmes indiqués ci-dessous, la chaleur de solution a été déterminée par la méthode même de M. Sommerfeld :

$$NaCl + KCl; \quad NaBr + KBr; \quad NaI + KI \ (3)$$

$$KCl + RbCl \ (4)$$

$$KCl + KBr; \quad KBr + KI; \quad KCl + KI \ (5)$$

$$NaNO^2 + NaNO^3 \ (6)$$

$$NaNO^3 + KNO^3 \ (7)$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 1217-1241.

(2) *Zeit. phys. Ch.*, t. **36**, p. 754.

(3) Kurnakow et Zemczuzny, *Zeit anorg. Ch.*, 1907, t. **52**, p. 186. — Bruni et Meneghini, *Atti R. Ist. Veneto*, 1911, t. **71**, II, p. 195.

(4) Zemczuzny et Rambach, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. **65**, p. 403.

(5) Bruni et Amadori, *Atti R. Ist. Veneto*, 1911, t. **71**, II, p. 251. — Amadori et Pampanini, *Rend. Acc. Lincei*, 1911, t **20**, II. p. 572, 646.

(6) Bruni et Meneghini, *Gazz. chim. ital.*, 1910, t. **40**, I, p. 682.

(7) Amadori, *Atti R. Ist. Veneto*, 1912, t. **72**, II, p. 451.

Sauf pour le dernier couple, qui a donné une valeur nulle de la chaleur de formation, dans tous les autres cas on a pu déterminer une chaleur de formation *négative* très considérable, c'est-à-dire *les solutions solides sont endothermiques*, ce qui est bien d'accord avec leur facilité de formation aux hautes températures, et avec leur dédoublement par refroidissement.

Ces travaux et leur signification ont été discutés amplement par moi, dans des publications monographiques (1).

A propos de la chaleur de formation des combinaisons doubles, qu'il me soit encore permis de citer les travaux exécutés dans mon laboratoire par M. B. L. Vanzetti, justement sur le racémate diméthylique (2) et sur les camphres et camphoroximes inactifs (3) que M. Landrieu aurait aussi pu bien citer. Il en résulte que pour les camphres qui ne donnent pas de vrai racémique la chaleur de formation du mélange inactif est nulle, tandis que pour la camphoroxime racémique et pour le racémate diméthylique la chaleur de formation à partir des antipodes est *positive* et considérable.

Réponse à la note précédente; par M. Ph. LANDRIEU.

(23.3.1923.)

Nous remercions très sincèrement M. G. Bruni de nous avoir signalé des travaux parus dans les publications italiennes et dont quelques-uns nous avaient échappé.

Nous croyons cependant devoir ajouter qu'un certain nombre de ces mémoires ne nous étaient pas inconnus, en particulier celui de Kurnakow et Chemtchuchny sur l'isomorphisme à haute température des chlorures de potassium et de sodium.

Mais nous n'avons pas cru pouvoir en faire état dans une conférence générale sur l'isomorphisme et les combinaisons doubles.

L'isomorphisme des sels de potassium et de sodium est en effet une question qui a donné lieu à controverses. Pour Retgers (4), pour Kuster (5) et, plus récemment, pour O. Ruff et W. Plato (6)

(1) *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig, 1908, p. 20-22. — *Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide. Mem. Acc. Lincei*, 1912 (5), t. **9**, p. 50-54.

(2) *Rend. Acc. Lincei*, 1913, t. **22**, II, p. 328.

(3) *Rend. Acc. Lincei*, 1913, t. **22**, II, p. 379.

(4) *Zeit. phys. Ch.*, t. **6**, p. 193.

(5) *Zeit. phys. Ch.*, t. **15**, p. 86.

(6) *D. ch. G.*, t. **36**, p. 2357.

(qui ont donné pour les mélanges KCl NaCl des courbes de fusion nettement discontinues), les sels de Na et de K ne sont pas isomorphes.

Kurnakow et Chemtchuchny ont trouvé qu'en modifiant dans certaines conditions la vitesse de refroidissement des mélanges fondus de KCl et NaCl, on obtenait une courbe continue et qu'il se formait des cristaux mixtes stables à haute température, instables à la température ordinaire.

Que M. Bruni nous excuse de n'avoir pas dit que la chaleur de formation de cristaux obtenus dans ces conditions est nettement négative quand on la mesure à la *température ordinaire*, c'est-à-dire à une température où ces cristaux *sont instables*. Ce qu'il est intéressant de savoir, c'est la variation d'énergie qui correspond à la formation de cristaux mixtes à la température où ils sont stables. — C'est ce que nous a fait connaître Sommerfeld et il ressort de ses mesures que cette variation d'énergie est faible.

Dans les intéressantes expériences citées par M. Bruni il semble bien que les cristaux mixtes aient été obtenus généralement à haute température et que les chaleurs de formation aient été mesurées à la température ordinaire, c'est-à-dire à une température où les conditions d'existence de ces cristaux sont différentes.

Il y a cependant un cas cité par M. Bruni où la chaleur de formation a été prise à la température où peuvent se former les cristaux mixtes. C'est celui des cristaux mixtes de KCl et KBr, qui existent en toutes proportions, sans lacune, à chaud et à froid.

La chaleur de formation de ces cristaux mixtes a été mesurée par MM. G. Bruni et Amadori. — Elle est à la température ordinaire de 250 petites calories, *ce qui est faible et confirme bien nos hypothèses.*

Nous n'avons jamais dit d'ailleurs que la chaleur de formation des cristaux mixtes devait être nulle. Pour qu'elle soit égale à zéro, il ne faudrait pas seulement que les composants soient isostères, il faudrait qu'ils soient isotopes.

Disons enfin, pour répondre au dernier paragraphe de la note de M. Bruni que le fait démontré par Vanzetti que la chaleur de formation du camphre racémique est nulle est bien d'accord avec notre hypothèse que les non-électrolytes doivent donner des pseudo-racémiques.

Quant au racémate diméthylique, nous avons déjà dit dans notre conférence qu'il était racémique vrai, sa chaleur de formation doit donc être positive.

Le cas de la camphroxime est moins simple. Adriani dans

son minutieux travail (1) avait cru pouvoir affirmer qu'à la température de fusion la camphroxime donnait un pseudo-racémique, mais il avait admis en outre une température de transformation de la forme α en forme β température au-dessous de laquelle la camphroxime donnait dans sa forme β un racémique vrai. Le travail de M. Vanzetti confirme l'existence de ce racémique vrai à la température ordinaire (ce qui est aussi le cas pour la carvoxime).

Nous admettrons donc qu'aux basses températures surtout les oximes peuvent être dissociées dans le cristal et donner des combinaisons doubles, ce qui n'est pas impossible puisqu'elles donnent des sortes de sols avec les métaux alcalins.

Nous regrettons vivement de n'avoir pas cité dans notre conférence l'intéressant travail de M. Vanzetti.

N° 58. — Sur les bismuthobromoacétates, complexes organo-métalliques mixtes; par M. A. C. VOURNAZOS.

(23.3.1923).

En étendant les recherches que j'ai entreprises sur la formation des complexes mixtes des éléments de la famille de l'arsenic, je suis arrivé à découvrir une nouvelle catégorie de corps qui comprend les complexes formés entre les combinaisons de ces éléments et les acides organiques ou leurs composés. Les nouveaux complexes présentent un double intérêt, car ils démontrent d'abord que la propriété des éléments en question de former des combinaisons complexes mixtes peut être considérée comme générale, puis ils constituent une forme toute nouvelle de complexité métallorganique.

Depuis quelque temps j'ai recherché plusieurs de ces derniers corps, dont j'ai prévu l'existence, et j'ai particulièrement étudié les composés entre le tribromure de bismuth et l'acide acétique. Les résultats ainsi obtenus et résumés dans la présente note, pourraient, en effet, donner une idée précise de ces nouvelles combinaisons complexes mixtes.

Les acides organiques liquides et, autant que possible anhydres, paraissent être de bons dissolvants pour les composés halogénés d'antimoine et de bismuth. En vérité on est en présence des composés qui se forment entre ces acides et les halogénures

(1) *Zeit. physiol. Ch.*, t. 33, p. 453.

en question; mais ces corps ne peuvent pas être dans tous les cas isolés, étant donné que leur degré de dissociation est grand même à la température ordinaire. Ainsi leur existence ne peut être prouvée que par la détermination cryoscopique (1).

Les combinaisons complexes de ces halogénures avec les sels des acides organiques sont, au contraire, beaucoup plus stables. Je suis ainsi arrivé à préparer avec le $BiBr^3$ et l'acide acétique nombre de corps correspondant à l'acide organométallique de la formule complexe $[BiBr^3CH^3COO]'H^{\cdot}$.

Le tribromure bismuthique employé a été préparé d'après le procédé Nicklés (2). Il est obtenu en cristaux déliquescents d'un jaune do soufre, fusibles à 204° sans altération. Les meilleurs dissolvants que j'ai employés pour ce corps sont l'alcool amylique anhydre, l'éther acétique, le paraldéhyde, et surtout l'acétone et l'acide acétique glacial; aussi ce dernier corps m'a servi pour les réactions entre le tribromure et les acétates.

Les complexes les moins solubles dans cet acide sont ceux qui se forment avec l'acétate d'ammoniaque et les acétates d'amines; ils sont obtenus sous forme de précipités cristallins très caractéristiques. Pour préparer le bismuthobromoacétate d'ammonium, je fais dissoudre de l'acétate d'ammoniaque, préalablement desséché, dans l'acide acétique à 96-98 0/0 ; la concentration de cette dissolution doit être de 10 0/0. On fait bouillir le liquide pendant quelques secondes, puis dans la solution claire et chaude ainsi préparée on introduit lentement une solution chaude de tribromure de bismuth, aussi à 10 0/0. Le complexe se forme immédiatement en petits cristaux, qui se multiplient rapidement par le refroidissement du liquide. Le précipité cristallin est ensuite porté sur un filtre sans plis soutenu par un cône de platine; la filtration se fait à l'aide d'une trompe aspirante énergique. La succion du liquide étant terminée, on lave le précipité avec de l'acide acétique anhydre ajouté deux ou trois fois par petites portions et finalement on continue à aspirer vivement de l'air pendant 20 à 30 minutes; on parvient ainsi à entraîner les vapeurs acides et à rendre les cristaux recueillis presque secs. Le desséchement final se fait dans un dessiccateur fraîchement garni de chlorure de calcium fondu. L'analyse a été faite 24 heures plus tard.

Le bismuthobromoacétate d'ammonium répond bien à la formule $[BiBr^3CH^3COO]NH^4$. Cette association peut être simple-

(1) A. C. Vournazos, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 165.
(2) Nicklés, *C. R.*, t. 48, p. 837.

ment expliquée par la pentavalence du bismuth, si on s'imagine le reste des atomes et groupes, combinés directement à l'atome bismuthique : $Br^3Bi<^{NH^4}_{CH^3COO}$.

Les règles de coordination ne trouvent pas ici application, comme dans les autres cas des acides halogénorganiques d'arsenic, d'antimoine et de bismuth.

Le complexe ammouique ci-dessus se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres soyeux et très réfringents, qui, examinés au microscope apparaissent comme tables hexagonales jaunes. Ils sont difficilement solubles dans l'alcool amylique anhydre et l'acide acétique; traités par l'eau à froid ils se décomposent en donnant de l'oxybromure de bismuth.

Sel potassique : $[BiBr^3CH^3COO]K$: On l'obtient en introduisant une quantité moléculaire de $BiBr^3$ bien sec dans une solution acétique correspondante d'acétate de potassium anhydre à 20 0/0; on chauffe à l'ébullition jusqu'à dissolution du bromure, et on voit immédiatement apparaître des petits cristaux d'aspect soyeux fort réfringents, que l'on traite comme ci-dessus. Le complexe forme des tables hexagonales très nettes et d'un jaune clair; il est facilement décomposable par l'eau et l'alcool ordinaire.

Sel sodique: $[BiBr^3CH^3COO]Na$. Il est obtenu par l'addition de 1 p. de $BiBr^3$ sec dans une solution de 0,25 p. d'acétate anhydre de sodium dans 3,5 p. d'acide acétique glacial; on chauffe à l'ébullition et on laisse refroidir. Le complexe se dépose immédiatement en cristaux faiblement jaunâtres, que l'on filtre rapidement Si l'acide acétique contient des traces d'humidité et si le chauffage se prolonge, il y a dédoublement de ce composé et formation d'oxyde bismuthique :

$$2Na[BiBr^3CH^3COO] + 3H^2O = 2NaBr + 4HBr + 2CH^3COOH + Bi^2O^3$$

Le bismuthobromoacétate de sodium cristallise en tables isomorphes aux sels du complexe polassique et se décompose par l'eau comme ce dernier.

Sel de lithium : $[BiBr^3CH^3COO]Li$. On fait dissoudre 0,2 p. de carbonate de lithine pur dans 5 p. d'acide acétique anhydre, et dans la solution chaude on ajoute une solution correspondante du tribromure dans l'acide acétique glacial à 10 0/0. Il se forme un précipité pulvérulent jaunâtre, dont l'analyse conduit à la formule

ci-dessus. Le composé lithique se décompose par l'eau en donnant de l'oxybromure.

Bismuthobromoacétate de méthylamine. — Une solution aqueuse de méthylamine à 33 0/0, ajoutée avec précaution dans la solution presque incolore de $BiBr^3$ dans l'acide acétique, forme un précipité abondant couleur jaune d'œuf très caractéristique. En additionnant la solution acétique de $BiBr^3$ à 10 0/0 d'une solution chaude d'acétate de méthylamine, dans l'acide acétique anhydre on obtient un composé jaune cristallin répondant à la formule $BiBr^3CH^3COOHCH^3NH^2$. Cristaux prismatiques brillants et décomposables par l'eau.

Bismuthobromoacétate d'éthylamine. — Dans une dissolution d'acétate d'éthylamine dans l'acide acétique anhydre on ajoute une solution acétique chaude de $BiBr^3$ au dixième; il se produit un précipité jaune clair, que l'on traite comme le sel ammoniacal. Le produit correspond à la formule $BiBr^3CH^3COOHC^2H^5NH^2$; il cristallise en longues et fines aiguilles transparentes enchevêtrées et en gerbes rappelant les cristaux de créatinine; il est décomposé par l'eau.

Bismuthobromoacétate d'aniline. — On prépare une solution d'aniline pure à 2 0/0 dans l'acide acétique anhydre, et après ébullition, on y ajoute une solution acétique chaude de $BiBr^3$ au dixième et en telle quantité qu'une molécule de ce corps corresponde à une molécule d'aniline. Après refroidissement, il se dépose de jolies et longues tables hexagonales, réfringentes, de couleur jaune paille. L'analyse de ce produit conduit à la formule $BiBr^3CH^3COOHC^6H^5NH^2$.

Bismuthobromoacétate d'orthotoluidine. — On fait dissoudre 5 grammes d'*o*-toluidine anhydre dans 100 cc. d'acide acétique, on chauffe à l'ébullition et dans la solution chaude on introduit une solution de 20 gr. de tribromure dans 200 cc. d'acide acétique. Il y a aussitôt formation d'un corps cristallin, qui sous le microscope se présente en forme d'aiguilles jaunes enchevêtrées. Par évaporation spontanée du liquide clair il y a, après 24 heures, séparation de prismes jaunâtres tétragonaux. Le composé a pour formule $BiBr^3CH^3COOHCH^3C^6H^4NH^2$; il est de même que le précédent décomposé par l'eau à froid en donnant naissance à l'oxybromure de bismuth insoluble.

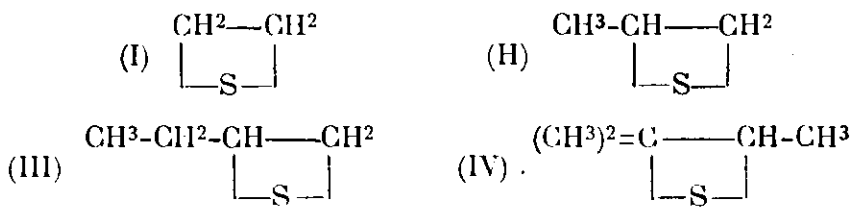
La réaction des halogénures bismuthiques avec les acides supérieurs ainsi que les acides cycliques en milieu acétique, semble se passer d'une façon générale.

N° 59. — Recherches sur les sulfures d'éthylène-1.2; par MM. Marcel DELÉPINE et Simon ESCHENBRENNER.

(7.5.1923.)

Sous le nom de sulfures d'éthylène-1.2, nous comprenons les combinaisons dont la structure, comparable à celle des oxydes d'éthylène-1.2, comporte la liaison du soufre avec deux atomes de carbone contigus, pour former une chaîne fermée à deux atomes de carbone et un de soufre.

On connaît, à l'heure actuelle, dans la série acyclique : le sulfure d'éthylène proprement dit (I), découvert par M. Delépine (1); les sulfures de propylène et de butylène-1.2 (II et III), décrits en collaboration avec M. Jaffeux, par le même auteur (2); le sulfure de triméthyl-éthylène (IV), préparé par M. Calingaert (3) :



Il nous a semblé qu'il serait intéressant d'ébaucher l'étude des propriétés chimiques de ces substances. En raison de la similitude des constitutions, il y avait lieu de tenter la réalisation de quelques transformations calquées sur celles de l'oxyde d'éthylène si apte à réagir en de multiples circonstances. Le présent travail résume quelques résultats obtenus principalement avec le sulfure d'éthylène (4).

Oxydation. — En premier lieu, nous avons oxydé le sulfure d'éthylène par l'acide azotique et obtenu de l'acide acétique sulfoné $SO^3H.CH^2.CO^2H$, ainsi que des acides plus condensés parmi lesquels nous avons caractérisé un acide éthane-sulfonique-thioacétique $SO^3H.CH^2.CH^2.S.CH^2.CO^2H$; la formation du premier acide est normale et résulte de la rupture de l'anneau entre un soufre et un carbone, avec oxydation de chacune des extré-

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1920 (4), t. **27**, p. 726, 740.

(2) M. Delépine et P. Jaffeux, *Bull. Soc. Chim.*, 1921 (4), t. **29**, p. 136.

(3) G. Calingaert, *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1922, t. **31**, p. 109.

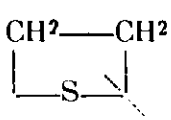
(4) Pour plus de détails, voir la thèse soutenue par M. S. Eschenbrenner, le 29 avril 1922, devant la Faculté de Pharmacie de Paris, pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris; 65 p. in-8°. Il va de soi que les expériences relatées ici ont été exécutées avant avril 1922.

mités devenues libres. La formation du second résulterait de l'oxydation d'un sulfure déjà bi-condensé, correspondant aux substances analogues formées avec l'acide chlorhydrique (voir plus bas).

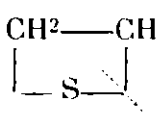
Condensations diverses. — Ainsi que cela a été indiqué par M. Delépine, le sulfure d'éthylène ne se conserve pas; il se transforme, même à l'obscurité, en l'espace de quelques semaines, en une masse blanche insoluble dans l'eau et les solvants usuels. En présence de certains réactifs, on observe la production plus ou moins rapide de masses blanches d'aspect semblable à la précédente, mais il ne s'agit plus de simples polymérisations; on doit admettre qu'il se forme un corps primordial résultant théoriquement d'une addition comparable à celles de l'oxyde d'éthylène dans des circonstances semblables, mais ce corps est susceptible de fixer une nouvelle molécule de sulfure; la nouvelle combinaison en fait autant et ainsi de suite, jusqu'à ce que la réaction cesse, vraisemblablement pour des raisons de solubilité.

Avec l'ammoniaque, l'acide acétique, la pyridine, l'azotate d'argent, il n'a pas été possible de s'arrêter aux premiers termes de la réaction, qui pourrait ainsi passer pour une fiction.

Action de l'acide chlorhydrique. — Par contre, l'acide chlorhydrique, employé dans des conditions déterminées, a présenté une heureuse dérogation qui a permis d'isoler les deux premiers termes $HS.CH^2.CH^2.Cl$ et $SH.CH^2.CH^2.S.CH^2.CH^2.Cl$ et d'entrevoir des produits de condensation plus élevés, ce qui justifie les hypothèses précédentes. On a successivement :



$$+ ClH = HS\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$$



$$+ H\,S\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl = SH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}S\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl, \text{ etc.}$$

Ces réactions sont en tous points comparables à celles que Wurtz (1) a observées avec l'oxyde d'éthylène C^2H^4O. La constitution de la chlorhydrine du thioglycol a été établie par diverses réactions : oxydations par l'iode, l'acide nitrique, condensation avec l'acétone (mercaptol transformable en sulfone).

L'acide bromhydrique se combine aussi au sulfure d'éthylène. Le sulfure de butylène fixe également l'acide chlorhydrique ; conformément à l'opinion que MM. Delépine et Jaffeux avaient

(1) Ad. Wurtz, *Ann. Ch. et Ph.*, 1863 (3), t. **69**, p. 330.

exprimée dans leur mémoire (*loc. cit.*), c'est bien un chlorobutane-thiol que l'on obtient, mais nous n'avons pas déterminé lequel, parmi les deux isomères possibles I et II, avait pris naissance : $CH^3.CH^2.CHCl.CH^2SH$ (I) ou $CH^3.CH^2.CH(SH).CH^2Cl$ (II). Il paraît certain, d'après ces deux exemples, que les sulfures d'éthylène-1.2 présentent au moins une des réactions les plus importantes des oxydes d'éthylène-1.2 et il est probable que les homologues du sulfure d'éthylène proprement dit, moins altérables que lui, en offriraient plusieurs autres.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

A) **Sulfure d'éthylène.** — *Préparation du sulfure d'éthylène.* — Pour obtenir les quantités relativement élevées de ce composé dont nous avions besoin, nous avons eu recours à la décomposition par le sulfure de sodium du disulfocyanate d'éthylène dont nous possédions une assez grande quantité. Nous avons reconnu qu'il fallait mettre encore moins de sulfure de sodium que ne l'avait indiqué M. Delépine et nous recommandons la marche suivante :

On verse dans un flacon 50 gr. de disulfocyanate, puis on ajoute par portions de 50 cc. toutes les 5 minutes, en agitant vigoureusement, 200 cc. d'une solution de sulfure de sodium préparée en mêlant 475 cc. de soude 2N avec 525 cc. de cette même soude saturée à refus d'acide sulfhydrique. La masse solide devient jaune, puis grumeleuse, gris sale, flottant dans un liquide grisâtre. On entraine aussitôt à la vapeur ; on récolte 7-8 gr. de sulfure d'éthylène. La dose de sulfure alcalin est les deux tiers de celle recommandée antérieurement.

Oxydation nitrique. — On introduit lentement 15 gr. de sulfure d'éthylène dans 75 cc. d'acide nitrique de densité 1.33 (36° B°), placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, en prenant soin d'amorcer la réaction au début par un léger chauffage. Le sulfure se dissout avec dégagement abondant de vapeurs rutilantes, mais une partie se polymérise au cours de la chute dans l'acide, avant de l'atteindre, pour se dissoudre d'ailleurs dans la suite, de sorte qu'à côté du produit fondamental et normal $SO^3H.CH^2.CO^2H$, on trouve l'acide du sulfure bicondensé $SO^3H.CH^2.CH^2.S.CH^2.CO^2H$; il y a vraisemblablement des acides plus complexes qui n'ont pas été isolés. Il se forme une proportion d'acide sulfurique assez importante, correspondant au tiers du sulfure d'éthylène (17.8 0/0 de soufre sur 53.33 que contient le sulfure).

Pour caractériser les acides formés, on a commencé par éli-

a donc une condensation considérable, correspondant à environ 1 molécule d'acide pour 12 de sulfure d'éthylène.

Action de l'ammoniaque. — L'action de l'ammoniaque avait été déjà un peu étudiée par M. Delépine (*loc. cit.*). Nous l'avons répétée avec l'ammoniaque aqueuse et l'ammoniaque alcoolique et trouvé environ 4 0/0 d'azote dans la matière amorphe obtenue, ce qui correspond toujours à des produits de condensation auxquels il serait difficile d'attribuer une constitution quelconque.

Action de la pyridine. — La pyridine provoqua les transformations suivantes : le mélange de sulfure avec le double de son volume de la base brunit après trois heures, puis noircit de plus en plus et, vers la 5e heure, il se prit en masse avec un échauffement brusque qui porta la température à 60°. La combinaison lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, est une poudre marron; on y a trouvé 3.7 0/0 d'azote.

Action de l'azotate d'argent. — Le sulfure d'éthylène réagit sur nombre de solutions salines; nous n'avons examiné en détail que l'azotate d'argent.

Ce sel, en solution aqueuse à un vingtième prise en excès, mêlé avec le sulfure d'éthylène, forme une combinaison jaune, molle, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il y a mise en liberté d'acide azotique à raison d'une molécule pour six de sulfure d'éthylène employé. La combinaison a fourni 37.1 d'argent et 31.8 0/0 de soufre; elle semble perdre du sulfure d'éthylène à la longue. En solution alcoolique, on n'arrive qu'à des produits mous et instables.

Action de l'acide chlorhydrique : β-chloréthylmercaptan ou chloro-2-éthane-thiol-1 C^2H^5ClS. — De *petites quantités* de cet acide transforment le sulfure d'éthylène en une masse blanche, amorphe; il nous a semblé que cette réaction méritait d'être reprise, car MM. Delépine et Jaffeux avaient insisté sur ce fait que les homologues subissaient très vraisemblablement, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, une transformation en chlorhydrine.

Il a suffi de mettre le sulfure d'éthylène dans un *excès* d'acide chlorhydrique pour obtenir la monochlorhydrine du thioglycol ou chloro-2-éthane-thiol-1 et un produit bisulfuré, le chloro-éthane-thio-éthane-thiol :

$$SH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Cl \quad \text{et} \quad SH\text{-}CH^2\text{-}CH^3\text{-}S\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Cl$$

Pour réaliser l'expérience, on verse peu à peu une partie de sulfure d'éthylène dans trois parties d'acide chlorhydrique pur, en

refroidissant constamment pour éviter une trop grande élévation de température. Il se produit immédiatement de petits flocons blancs qui augmentent avec les additions successives du sulfure, tandis qu'il se dépose un produit huileux plus dense que l'acide. Après cinq jours de contact, on a décanté l'acide chlorhydrique surnageant, en excès, et essoré la partie huileuse, plus dense, ce qui a séparé les matières solides. Celles-ci se dissolvent partiellement dans l'alcool bouillant; par refroidissement, ce véhicule laisse d'abord des cristaux fusibles à 67-68°, puis l'eau-mère en fournit d'autres, fusibles à 87-88°; les uns et les autres contiennent du chlore et du soufre et représentent certainement des produits de condensation plus avancés que les termes liquides. La partie insoluble dans l'alcool, plus condensée encore sans doute, contient aussi du chlore.

Quant aux parties huileuses, la rectification sous pression réduite permet d'en retirer :

1° Un liquide incolore, mobile, à odeur très prononcée de mercaptan, passant de 46 à 52° sous 13-23 mm.; c'est la chlorhydrine $SH.CH^2.CH^2.Cl$:

Trouvé 0/0 : S, 33.38; Cl, 35.20
Calculé 0/0 : S, 33.20; Cl, 36.72

2° Un autre liquide incolore, fluide, à odeur de mercaptan moins forte que celle du précédent, passant de 120 à 127° sous 20 mm.; c'est la chlorhydrine $HS.CH^2.CH^2.S.CH^2.CH^2Cl$:

Trouvé 0/0 : S, 38.62; Cl, 22.47
Calculé 0/0 : S, 40.90; Cl, 22.63

3° Des cristaux fusibles à 111° qui se subliment quand on continue de chauffer au-dessus de 127°; c'est sans doute $S(CH^2.CH^2)^2S$.

24 gr. de sulfure d'éthylène fournissent environ 20 gr. de mercaptans bruts, dont on extrait 12 gr. de la première chlorhydrine et 4 de la seconde.

La chlorhydrine du thioglycol a été examinée d'un peu plus près. Rectifiée de nouveau, elle a présenté les constantes : $Eb_{13} = 43°$; $Eb_{25} = 60°$; $d_4^0 = 1.218$; $d_4^{21} = 1.193$; $N_D^{15} = 1.514$; $RM_D = 24.22$. En prenant pour réfraction atomique du soufre le chiffre 7.77, on calculerait $RM_D = 24.07$.

Au moment où ce travail fut exécuté, nous avons également obtenu cette même chlorhydrine par éthérification du thioglycol que nous avions préparé par le procédé de M. Bennett (1). Le

(1) G. M. Bennett, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 422.

produit fut trouvé identique au précédent, à part ce fait qu'il était accompagné de vapeurs sensiblement vésicantes qu'on n'avait pas observées dans la préparation au sulfure d'éthylène. Nous avons attribué cette particularité au fait que des traces de thiodiglycol auraient accompagné le thioglycol et se seraient éthérifiées par l'acide chlorhydrique (ce qui engendre $S(CH^2.CH^2.Cl)^2$ ou ypérite).

Depuis, M. Bennett (1), qui poursuivait des recherches sur les dérivés du thioglycol a été tout naturellement conduit à en faire l'éther chlorhydrique par éthérification chlorhydrique, de sorte que sa publication dans les journaux périodiques a devancé la nôtre (qui n'a eu d'autre publicité que la thèse de M. Eschenbrenner). Il considère la chlorhydrine du thioglycol comme vésicante; il a donné des constantes un peu différentes des nôtres : $D_4^{20} = 1.203$, $N_D^{20} = 1.529$.

Action de l'iode sur le chloréthanethiol. — L'iode ioduré se décolore au contact du chloréthane-thiol et le transforme en une huile à peine odorante qui doit être le disulfure de β.β-dichloréthyle $S^2(CH^2.CH^2Cl)^2$, déjà isolé par M. Bennett (1er mémoire).

Oxydation du chloréthane-thiol. — Ce corps est oxydé énergiquement por l'acide azotique fumant et transformé en acide chloréthane-sulfonique $ClCH^2.CH^2.SO^3H$. L'opération se fait au bain-marie en ayant soin de n'ajouter l'acide que peu à peu jusqu'à ce que le mélange devienne homogène; on évapore ensuite le tout dans une capsule au bain-marie et termine en ajoutant à 2 ou 3 reprises de l'eau distillée qu'on évapore pour entraîner l'acide azotique. Il reste un mélange huileux d'acides sulfurique et chloréthane-sulfonique qu'on neutralise par le carbonate de baryum; le chloréthane-sulfonate de baryum soluble est obtenu cristallisé par évaporation de la liqueur dans le vide au-dessus d'acide sulfurique. Il a bien la formule $(Cl.CH^2.CH^2.SO^3)^2Ba + 2H^2O$:

Trouvé 0/0 : H^2O, 7.89 ; Cl, 15.05 ; S, 14.42 ; Ba, 30.29
Calculé 0/0 : H^2O, 7.82 ; Cl, 15.40 ; S, 13.92 ; Ba, 29.84

Transformation du chloréthane-thiol en mercaptol dichloré $(CH^3)^2C(S.CH^2.CH^2Cl)^2$ *ou* $C^7H^{14}S^2Cl^2$ *et sulfonal dichloré* $(CH^3)^2C(SO^2.CH^2.CH^2Cl)^2$ *ou* $C^7H^{14}O^4S^2Cl^2$. — En tant que mercaptan, le chloréthane-thiol se condense avec l'acétone ordinaire pour donner le mercaptol correspondant; cette réaction a lieu avec séparation d'eau sous l'influence du gaz chlorhydrique

(1) *Ibid.*, 1922, t. 121, p. 2139.

traversant un mélange de deux parties de mercaptan chloré et d'une d'acétone.

L'odeur de mercaptan disparaît et l'on obtient un liquide légèrement ambré, d'odeur faible, passant vers 52-60° sous 23 mm., certainement avec décomposition assez profonde, ne se conservant pas; le liquide brut ou distillé est plus dense que l'eau, miscible à l'alcool, à l'éther et au benzène.

L'oxydation s'effectue sur le liquide (non distillé), suivant la technique de Baumann (1) pour la préparation du sulfonal ordinaire, c'est-à-dire qu'on agite le mercaptol avec du permanganate de potassium à 5 0/0, en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique; après addition d'un peu d'alcool pour décomposer le permanganate en excès, on porte à l'ébullition et filtre bouillant; le sulfonal passé en solution cristallise après une concentration convenable; les oxydes de manganèse restés sur le filtre en retiennent une quantité appréciable qu'on extrait par l'alcool et récupère par évaporation. Les diverses portions sont purifiées par recristallisation dans l'alcool.

Le sulfonal β.β-dichloré ou diméthyl-di(chloréthyl-sulfone)-méthane se présente en petites paillettes blanches, nacrées, presque inodores, se ramollissant à 60° pour fondre complètement à 68-69°, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'éther :

Trouvé 0/0 : S, 22.39 ; Cl, 24.08
Calculé 0/0 : S, 21.54 ; Cl, 23.90

On peut également obtenir le mercaptol et par suite le sulfonal dichloré, en traitant directement un mélange de thioglycol $HS.CH^2.CH^2.OH$ et d'acétone $CH^3.CO.CH^3$ par le gaz chlorhydrique; cet acide éthérifie le glycol en même temps qu'il condense avec l'acétone le chloréthanethiol formé. Après saturation, on laisse en contact pendant quelques jours; il se sépare une huile dense qui, oxydée par le permanganate, se change en le même sulfonal β.β-dichloré, fusible à 68-69°.

Action de l'acide bromhydrique : 2-bromo-éthane-thiol $Br.CH^2.CH^2.SH$ ou C^2H^5BrS. — L'acide bromhydrique se combine également au sulfure d'éthylène. Il suffit d'ajouter, goutte à goutte, le sulfure à l'acide $BrH.5H^2O$, de densité 1.48, pour voir la combinaison s'effectuer presque instantanément; le bromhydrine

(1) E. Baumann, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 2808.

distille à 50-51° sous 28 mm., sous forme d'un liquide incolore, mobile, à odeur de mercaptan, plus dense que l'eau, insoluble dans ce véhicule, mais soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène; ce corps est peu stable et à l'analyse offre un excès de soufre très appréciable (25.8 0/0 au lieu de 22.7) qu'il doit à une perte continuelle d'acide bromhydrique. Notre échantillon s'était transformé au bout de 15 jours en une masse jaune clair solide; lorsque nous voulûmes ouvrir le flacon qui le contenait, le bouchon fut violemment projeté et des torrents de gaz bromhydrique s'échappèrent avec un crépitement très net; finalement, il ne resta dans le flacon qu'une masse blanche, spongieuse, à consistance de caoutchouc, insoluble dans les divers solvants.

B) **Sulfure de butylène.** — *Action de l'acide chlorhydrique : chloro-butane-thiol* $C^4H^8Cl.SH$. — En faisant agir 5 gr. de sulfure de butylène sur 30 cc. d'acide chlorhydrique, on constate, après 4 jours, qu'il n'y a pas de précipité, mais, comme l'avaient indiqué MM. Delépine et Jaffeux, élévation de densité du sulfure et apparition d'une forte odeur mercaptique due au chlorobutane-thiol. Le produit formé distille dans le vide vers 61° sous 23 mm., il est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques, de densité 1.07. Nous y avons trouvé 28.39 0/0 de chlore au lieu de 28.51.

L'iode se décolore au contact de ce mercaptan. Les alcalis le décomposent en lui faisant perdre totalement son odeurqui fait place à celle du sulfure de butylène; cette réaction serait ainsi comparable à celle que les alcalis exercent sur les chlorhydrines des glycols-1.2, en les transformant en oxyde d'éthylène.

Si on l'exécute sur le chloro-éthane-thiol elle a lieu aussi, mais le sulfure d'éthylène ne se perçoit que très passagèrement; il se condense très rapidement. M. Bennett a déjà fait cette observation.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 60. — Sur les alcoylglycérines. II. Passage des vinyl-alcoylcarbinols aux alcoylglycérines; par M. Raymond DELABY.

(13.2.1923).

Les grandes lignes de la synthèse proposée pour les alcoylglycérines ont été exposées au début d'un mémoire précédent (1). Il reste à décrire les opérations qui permettent de passer des vinyl-

(1) R. Delaby, *Bull.*, 1923 (4), t. 33, p. 602.

alcoylcarbinols aux alcoylglycérines, c'est-à-dire : la bromuration des vinylalcoylcarbinols et l'acétylation des dibromhydrines des alcoylglycérines ainsi obtenues; puis, la saponification des acétines ayant pris naissance dans cette dernière transformation.

A. — Bromuration des vinylalcoylcarbinols. Acétylation des dibromhydrines des alcoylglycérines.

Le second stade de la préparation des alcoylglycérines comprend la fixation d'une molécule de brome sur la double liaison des vinylalcoylcarbinols, puis l'action de l'acétate de potassium fondu en milieu acétique sur les dérivés bibromés ainsi obtenus.

Comme on se propose ultérieurement de traiter les dibromhydrines par l'acétate en milieu acétique, l'addition de brome est faite dans l'alcool non saturé en solution dans l'acide acétique (1) (trois fois le poids du vinylalcoylcarbinol employé) contenu dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel.

Après 12 à 24 heures de repos, on introduit dans la solution acétique de dibromhydrine R-CHOH-CHBr-CH^2Br un peu plus que la quantité théorique d'acétate de potassium (2) *récemment fondu et finement pulvérisé* et chauffe au bain d'huile à reflux à douce ébullition pendant 15 à 20 heures, l'appareil étant muni d'un agitateur mécanique qui répartit uniformément la température et disloque les croûtes de bromure alcalin.

La réaction ne s'effectue pas uniquement suivant l'équation :

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}R + 2\,CH^3\text{-}CO^2K$$
$$= CH^2(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CHOH\text{-}R + 2\,BrK$$

L'acide acétique transforme une partie de la diacétine qui a pris naissance, en éther triacétique de l'alcoylglycérine correspondante :

$$CH^2(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CHOH\text{-}R + CH^3\text{-}CO^2H$$
$$= CH^2(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}R + H^2O$$

Les analyses montrent que l'on obtient toujours un mélange de di et de triacétines.

Le mélange est isolé par l'une des deux voies suivantes : on

(1) Les dibromhydrines ont été isolées dans d'autres expériences; leur description, de même que celle des tribromhydrines, des épibromhydrines, feront l'objet d'un autre mémoire.

(2) On peut également se servir d'acétate de sodium sans risque d'abaisser le rendement de l'opération.

peut distiller dans le vide à sec le produit de la réaction jusqu'à ce que les aoétines imprégnant le sel aient complètement distillé, résultat assez long à obtenir, et dans cette première distillation, séparer déjà l'acide acétique que l'on rectifie une seconde fois à la pression ordinaire. Le résidu de la distillation (bromure de potassium et acétate restant) est épuisé à l'éther anhydre ou lixivié au Soxhlet; le solvant étant éliminé, les acétines ainsi récupérées sont réunies au produit initial pour une seconde rectification dans le vide.

Le produit de la réaction peut également être essoré : le bromure séparé est traité à l'éther comme ci-dessus. Le filtrat renferme de l'acétate n'ayant pas réagi et soluble dans l'acide acétique; on le distille dans le vide à sec : la durée de l'opération nécessaire à chasser les acétines est considérablement moins longue que dans le cas précédent. L'acétate restant peut être aussi traité à l'éther. On réunit tous les liquides résultant de ces opérations et rectifie dans le vide.

Malgré les soins apportés à ces opérations, les rendements en acétines, exprimés en diacétine, ne sont que de l'ordre de 60 à 70 0/0 de la quantité théorique.

A la rigueur, il n'est pas indispensable, quand on se propose de préparer les alcoylglycérines, d'isoler le mélange d'acétines; toutefois, la saponification ultérieure est plus facile, moins longue lorsqu'on opère sur un produit rectifié.

Ajoutons enfin qu'on avait essayé la préparation des dibromhydrines par action des organomagnésiens sur la dibromacroléine : la réaction est difficile à conduire, lente à s'établir au début, elle devient tumultueuse dès qu'elle s'amorce et aboutit à des rendements très faibles. Il est donc préférable de préparer les vinylalcoylcarbinols et de les transformer ensuite en dibromhydrines.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

1° *Acétines de la méthylglycérine.*

A 48 gr. de vinylméthylcarbinol et 144 gr. d'acide acétique refroidis dans la glace, on ajoute peu à peu 106 gr. de brome. Après 12 heures de repos, 140 gr. d'acétate de potassium (théorie 130 gr.) récemment fondu et finement pulvérisé sont introduits dans la solution acétique, et l'on maintient à douce ébullition, soit vers 145-150°, température du bain d'huile, pendant 15 heures.

Les acétines sont séparées par distillation à sec, comme il a été

indiqué : 70 gr. sont recueillis entre 137 et 147° sous 13 mm., la majeure partie distillant à 142°.

Triacétine $C^{10}H^{16}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH^3$. — L'étude du mélange d'acétines préparé à partir de l'homologue suivant montre que la fraction recueillie est constituée par de la di et de la triacétine.

Il suffit d'ailleurs de transformer une portion aliquote de ce mélange en éther triacétique pur. A cet effet, on porte à douce ébullition à reflux (160-170° température du bain) pendant 6 h. :

Fraction 137-147° sous 13 mm.....	5gr
Anhydride acétique.....	15
Acétate de sodium fondu.....	1

On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie. 3 gr. de produit sont isolés entre 142 et 145° sous 12 mm.; Lieben et Zeisel (1) ont indiqué pour cette triacétine préparée directement à partir de la méthylglycérine, le point d'ébullition 153-155° sous 27 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,632; KOH alc. N, 8cc,1; Ac. acétique 0/0, 76,9. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^6$: 77,5.

2° *Acétines de l'éthylglycérine.*

De nombreux essais ont été effectués : l'un d'eux a porté sur 172 gr. de vinyléthycarbinol (2 mol.) dissous dans 516 gr. d'acide acétique, sur lesquels 320 gr. de brome ont été fixés; après une nuit de repos, 400 gr. d'acétate de potassium fondu et pulvérisé ont été ajoutés et le mélange a été maintenu à 150-155° pendant 18 heures. Il est resté 360 gr. ne passant pas à 125° dans le vide.

50 gr. sur les 360 furent soigneusement rectifiés. Après quatre tours, on a obtenu finalement sous 15 mm.

		Analyses.		
Quantité recueillie.	Points d'ébull.	Subst.	KOH alc. N.	Ac. acét. 0/0.
7gr	143°-145°5	0,8867	9cc55	64.6
13	145°5-147°	0,7154	7,90	66.2
7	147-149°	1,0716	11,60	64.9
5	149-150°	0,7930	8,50	64.3
5	150-154°	0,7710	8,10	63.0

(1) Ad. Lieben et S. Zeisel, *Mon. f. Ch.*, 1880, t. 1, p. 832.

Les chiffres théoriques sont les suivants :

	Ac. acétique 0/0.
Monacétine	37.03
Diacétine	58.8
Triacétine	73.1

Le rendement en mélange d'acétines exprimé en diacétine est de 65 0/0.

Triacétine, $C^{11}H^{18}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^2H^5$. Cet éther s'obtient facilement comme l'éther correspondant de la méthylglycérine à partir du mélange des produits précédents bouillant entre 143 et 154° sous 15 mm. On chauffe à reflux à 160-170° pendant 6 heures, 33 gr. de ce mélange avec 100 gr. d'anhydride acétique et 7 gr. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement décrit, on recueille sous 21 mm., 25 gr. de triacétine passant à 156-158°.

Analyse. — Subst., 0gr,7112; KOH alc. N, 8cc,65; Ac. acétique 0/0 72.97. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^6$: 73,17.

Wagner (1) a préparé ce triacétate par éthérification directe de l'éthylglycérine et indiqué les constantes suivantes : Eb. = 264-265° ; Eb_{52} = 177° ; D_0 = 1,222 ; D_{18} = 1,103.

Le bilan d'autres essais de préparations de ces acétines est encore bien meilleur : la dernière opération effectuée sur 4 mol. de vinyléthylcarbinol, avec agitation du mélange de temps à autre pendant le chauffage, distillation du produit brut d'abord dans un vide moyen pour l'élimination de l'acide acétique, puis sous quelques millimètres et épuisement des sels résiduels au Soxhlet, atteint 88 0/0, exprimé toujours en diacétine, de la quantité théorique en acétines redistillées.

3° *Acétines de la propylglycérine.*

En suivant la même technique, 41 gr. de vinylpropylcarbinol dans 125 gr. d'acide acétique, traités par 66 gr. de brome, puis 90 gr. d'acétate de potassium fondu et portés à 175° pendant 15 heures ont donné 60 gr. d'acétines passant sous 16 mm. entre 155 et 165°.

Triacétine, $C^{12}H^{20}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^3H^7$. — Cet éther, qui n'avait pas encore été obtenu jusqu'ici, s'obtient facilement en maintenant 6 heures à 190-200°, 5 gr. de la fraction précédente, 15 gr. d'anhydride acé-

(1) G. Wagner, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 3349.

tique et 1 gr. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement habituel, la *triacétine de la propylglycérine* (3 gr.) distille à 157-159° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,5950; KOH alc. N, 6cc,8: Ac. acétique 0/0, 69,08. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^6$ 69,23.

4° *Acétines de la butylglycérine.*

45gr,60 de vinylbutylcarbinol en solution dans 138 gr. d'acide acétique ont fixé 64 gr. de brome. La dibromhydrine obtenue ost traitée par 80 gr. d'acétate de potassium fondu et finement pulvérisé, le mélange étant maintenu vers 160° pendant 14 heures donne 70 gr. d'acétines.

Triacétine. $C^{13}H^{22}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^4H^9$. 5 gr. du produit précédent traités à la manière décrite ci-dessus sont transformés en *triacétine de la butylglycérine*, $Eb_{21} = 174°$.

Analyse. — Subst., 0gr,4310; KOH alc. 0,5 N, 9cc,4; Ac. acétique 0/0, 65,4. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^6$: 65,6.

Les indices de saponification ont été déterminés après séjour prolongé des substances sur de la chaux dans le vide de manière à éliminer toute trace d'anhydride acétique restant.

B. — Saponification des acétines.

Wurtz a saponifié la diacétine du glycol par la potasse en solution aqueuse; Henry a employé la potasse sèche pulvérisée, puis la baryte et a donné enfin la préférence à la chaux. Pour la transformation des acétines en glycérines, la saponification, en présence de grandes quantités d'alcali, a été systématiquement écartée afin d'éviter la formation possible des composés à structure glycidique ou même de produits de condensation des glycérines.

Les expériences ont surtout porté sur l'éthylglycérine, et voici chronologiquement exposés les divers essais qui ont été faits en vue d'établir la méthode de choix.

1° *Hydrolyse directe par dix fois le poids d'eau à l'autoclave sous 2 atmosphères (134°).*

Quand on traite le mélange d'acétines de la méthylglycérine dans ces conditions, on obtient, après 6 heures, un produit qui renferme encore 7 0/0 environ d'acide acétique.

Si l'on effectue la même opération sur les acétines de l'éthylglycérine, on constate d'abord l'insolubilité complète de ces éthers dans dix fois le poids d'eau même après 7 heures à 134°; après décantation et un second chauffage de 4 heures de la partie insoluble avec dix fois son poids de nouvelle eau, la dissolution n'est pas davantage complète. Il faut un troisième passage à l'autoclave pour isoler, après élimination de l'eau et de l'acide acétique par distillation dans le vide, une glycérine très impure titrant encore 15,4 0/0 en acide acétique.

Le procédé n'est donc guère recommandable; outre qu'il fournit des produits incomplètement saponifiés, il nécessite l'élimination de quantités considérables de solvant, une des critiques fondées qui font de la méthode de Wagner (voir plus loin) un mode de formation plutôt qu'un procédé de préparation.

Néanmoins, l'hydrolyse directe a été employée pour la préparation des propyl et butylglycérines, l'élimination de l'acide acétique restant étant effectuée par la chaux comme il est dit plus loin.

2° *Alcoolyse par 4 molécules d'alcool méthylique commercial.*

Cette transformation a d'abord été essayée en considérant le mélange d'acétines comme formé en totalité par de la diacétine, et le traitant par le double de la quantité d'alcool méthylique théoriquement nécessaire, suivant la réaction :

$$CH^2(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CHOH\text{-}R + 4\,CH^3OH$$
$$= CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}H + 2\,CH^3\text{-}CO^2\text{-}CH^3 + 2\,CH^3OH$$

L'alcool méthylique employé était de l'alcool commercial simplement séché sur carbonate de potassium et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Après 3 heures d'ébullition au bain-marie à reflux, élimination des deux molécules d'alcool méthylique en excès et de l'acétate de méthyle formé, la rectification finale fournit pour l'éthylglycérine des produits incomplètement saponifiés titrant de 10 à 40 0/0 en acide acétique.

3° *Alcoolyse par l'alcool méthylique commercial suivie d'hydrolyse sous pression.*

La combinaison des deux procédés devait conduire à une solution à peu près satisfaisante.

La fraction moyenne de l'alcoolyse précédente titrant 30 0/0

environ en acide acétique est alors soluble dans dix fois son poids d'eau; et 3 heures de chauffage à l'autoclave sous 2 atmosphères suffisent à faire tomber le titre du produit à 2 0/0 environ.

Il restait à saponifier cette petite quantité d'acétines et l'on fit alors intervenir les oxydes alcalinoterreux.

4° *Saponification des dernières traces d'acétines par la chaux.*

On déterminait exactement l'indice de saponification des produits provenant, soit de l'hydrolyse directe, soit de l'alcoolyse suivie d'hydrolyse; les glycérines presque pures dissoutes dans trois à six fois leur poids d'eau étaient traitées en vase clos par un peu plus que la quantité théorique de chaux à l'autoclave (134°) pendant 2 heures. L'excès de chaux était précipité par un courant de CO^2; après ébullition, refroidissement et filtration, on distillait sous pression réduite : la glycérine passait d'emblée très pure et il ne restait qu'un faible résidu d'acétate de calcium (1).

Il a été vérifié chaque fois que les glycérines ne renfermaient plus trace d'acide acétique. Le rendement s'élève à 50 0/0 environ de la quantité théorique calculée à partir du vinylalcoylcarbinol mis en jeu.

5° *Alcoolyse par 6 molécules d'alcool méthylique pur.*

La loi de l'action de masse fait prévoir qu'à une augmentation de la proportion d'alcool utilisée dans l'alcoolyse correspond un recul de la limite de l'opération. Ce déplacement est rapide, car pratiquement il suffit de 6 molécules d'alcool méthylique à 98° pour une de vinylalcoylcarbinol mise en expérience, la proportion d'alcool étant établie quel que soit le rendement obtenu en mélange d'acétines, pour obtenir après 6 heures d'ébullition à reflux une alcoylglycérine presque pure (1,60 0/0 d'acide acétique contenu). Il convient, en outre, de dissoudre environ 10 gr. d'acide chlorhydrique gazeux par litre d'alcool employé.

En somme, on considère le mélange d'acétines comme uniquement formé de triacétine et le traite suivant l'équation :

$$CH^2(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}R + 6CH^3OH$$
$$= CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R + 3CH^3\text{-}CO^2CH^3 + 3CH^3OH$$

(1) Au cas où la proportion de sel de calcium est assez forte, on reprend par l'alcool absolu après la séparation de l'eau : l'acétate de calcium reste insoluble.

Les traces d'acétines qui restent sont saponifiées au moyen de la chaux comme il vient d'être indiqué précédemment.

Cette méthode n'a été appliquée qu'à l'éthylglycérine obtenue ainsi dans la proportion de 60 0/0 de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol : elle constitue le procédé de choix à utiliser pour les autres termes de la série.

Propriétés physiques. — Des quatre alcoylglycérines que j'ai préparées, les deux premières, la méthyl- et l'éthylglycérine sont des liquides incolores, ou à peine teintés en jaune, les deux autres, la propyl- et la butylglycérine sont cristallisées à point de fusion peu net et peu élevé. Elles ont une saveur brûlante et assez amère.

La glycérine anhydre est très hygroscopique; les alcoylglycérines le sont fortement et l'absorption d'eau est tellement rapide dans les premiers instants d'exposition à l'air qu'on peut la suivre au micromètre de la balance. Si la pesée de la substance, en vue d'une analyse élémentaire, est faite assez lentement, il convient de tenir compte de la proportion d'eau absorbée : ainsi, 1 gr. à 1gr,50 de propylglycérine placé dans un cristallisoir de 4 cm. de diamètre et de 2 cm. de haut absorbe 0,08 0/0 d'eau en une minute, 0,12 en deux, 0,23 en quatre, 0,30 en sept minutes.

La mesure de l'*hygroscopicité* dans des conditions identiques, les vases de dimensions indiquées étant laissés à l'air et à l'abri des poussières, donnent les résultats suivants pour les trois premiers homologues :

Eau absorbée 0/0.	Méthylglycérine.	Éthylglycérine.	Propylglycérine.
Après 24 heures	14,6	12,1	5,0
— 48 —	20,0	13,6	6,6
— 72 —	21,9	14,2	7,2

Les proportions d'eau absorbée après 3 jours sont entre elles à peu près comme les nombres entiers 1, 2 et 3.

Il est facile de chasser l'eau absorbée en plaçant les cristallisoirs dans le vide sulfurique. Après 24 heures de séjour, la propylglycérine avait perdu entièrement la proportion d'eau qu'elle avait absorbée à l'air en trois jours; l'éthyl- et la méthylglycérine retenaient encore respectivement 1,07 et 1,08 0/0 d'eau, mais après 48 heures de séjour dans le vide, toute trace d'eau avait disparu dans ces deux dernières.

Il a même été constaté qu'après les premières 24 heures, des traces de propylglycérine s'étaient déjà volatilisées dans le vide;

les mesures de *perte dans le vide* faites systématiquement sont indiquées dans le tableau suivant :

Perte de poids 0/0.	Méthylglycérine.	Éthylglycérine.	Propylglycérine.
Après 6 jours	0,93	0,87	1,48
— 11 —	1,38	1,15	1,94
— 35 —	3,87	2,38	2,66
— 75 —	4,80	2,82	3,22

Travaux antérieurs. — Les deux premiers représentants de la série des alcoylglycérines étaient connus avant que j'entreprisse ce travail, mais leurs synthèses, intéressantes études de mécanismes de réactions, ne pouvaient constituer des procédés commode d'obtention.

La méthylglycérine ou butanetriol-1.2.3 appelé improprement buténylglycérine (1) ou 1.2.3.-butylglycérine (2) a été isolée par Lieben et Zeisel (1) en chauffant avec de l'eau le produit d'addition du brome à l'alcool crotylique et éliminant l'acide bromhydrique par l'oxyde de plomb. Aucun rendement, aucune indication quantitative ne se trouvent au mémoire.

Wagner (3) obtient le pentanetriol-1.2.3 ou éthylglycérine dans l'oxydation permanganique du vinyléthylcarbinol. Il se forme, en outre, de l'aldéhyde propionique, de la vinyléthylcétone, des acides volatils : formique et propionique; des acides fixes : oxalique et propionylformique. D'autre part, l'oxydation nécessite l'emploi d'une solution très diluée (il faut compter trois litres d'eau pour obtenir 15 gr. d'éthylglycérine); enfin, le rendement est de 63 0/0 de la quantité théorique si l'on tient compte de l'alcool récupéré très impur, sinon le rendement brut ne s'élève qu'à 38,5 0/0.

On conçoit que les auteurs qui ont isolé ces corps n'aient pas poussé très loin leur étude.

La synthèse que je propose présente des avantages incontestables : elle conduit à des rendements de l'ordre de 60 0/0 à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre; le seul corps attendu se forme dans la réaction finale; enfin, l'élimination toujours désagréable d'une grande quantité d'eau est évitée puisque la saponification des traces d'acétines de la glycérine qui est la seule réac-

(1) Ad. Lieben et S. Zeisel (*loc. cit.*).

(2) Richter, *Traité de chimie organique*, traduction H. Gault, 1910, p. 659. Il me semble que le mot glycérine doit être considéré comme correspondant au mot carbinol dans la nomenclature des alcools de Kolbe.

(3) G. Wagner, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 3343.

tion effectuée en milieu aqueux, se fait en présence de six parties d'eau seulement. La méthode est d'ailleurs susceptible d'être appliquée industriellement (1).

Au point de vue stéréochimique, la molécule des alcoylglycérines possède deux atomes de carbone asymétriques sans plan de symétrie : il peut donc exister quatre énanthiomorphes deux à deux, soit six isomères en comptant les deux racémiques.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

1° *Méthylglycérine ou butanetriol-1.2.3*; $C^4H^{10}O^3$ ou CH^3-CHOH-CHOH-CH^2OH.

Par hydrolyse directe. — 65 gr. de mélange d'acétines bouillant entre 137 et 149° sous 14 mm. sont dilués dans 650 gr. d'eau et la solution est maintenue 6 heures à l'autoclave sous 2 atmosphères.

On rectifie dans le vide : l'eau et l'acide acétique sont séparés et, après deux tours, 30 gr. de produit passent entre 158 et 163° sous 13 mm.

Indice de saponification. — Subst., 1gr,019; KOH alc. 0,5 N, 2cc,4; Ac. acétique 0/0, 7,06.

Saponification finale. — 25 gr. de la méthylglycérine impure qui vient d'être isolée sont introduits dans un matras avec 1gr,20 de chaux vive (0gr,80 théoriquement) et 100 gr. d'eau. Le matras scellé est maintenu 2 h. à l'autoclave à 134°. On fait passer ensuite un courant de CO^2 dans le mélange, fait bouillir pour chasser l'excès de CO^2 et filtre après refroidissement. La solution renfermant une petite quantité d'acétate de calcium est distillée sous pression réduite; après élimination de l'eau, 23 gr. de méthylglycérine pure sont recueillis à 162°,5-163°,5 sous 15 mm. Lieben et Zeisel ont indiqué 172-175° sous 27 mm.

2° *Éthylglycérine ou pentanetriol-1.2.3*; $C^5H^{12}O^3$ ou C^2H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH.

a) *Par hydrolyse directe.* — 166 gr. d'acétines préparées à partir d'une molécule de vinyléthylcarbinol (86 gr.) sont addi-

(1) Brevet français n° 165.972.

tionnées de 1.660 gr. d'eau distillée et le tout est maintenu 7 heures à l'autoclave à 134°; il reste 30 cc. d'acétines non dissoutes que l'on sépare et reporte à l'autoclave 4 heures avec 300 cc. d'eau. On retrouve encore 8 cc. de substance séparée; la partie soluble est enlevée et une troisième fois, le résidu auquel on ajoute 160 cc. d'eau subit le même traitement à 134° pendant 2 heures. L'élimination de l'eau et de l'acide acétique est conduite comme précédemment.

L'éthylglycérine obtenue (85 gr.) est très impure : elle renferme 15,4 0/0 d'acide acétique.

Saponification finale. — Le corps précédent dissous dans 300 cc. d'eau est chauffé à 134° en matras scellé pendant 9 heures avec 12 gr. de chaux.

Le traitement est ensuite identique à celui décrit pour la méthylglycérine; mais la forte quantité d'alcali semble avoir détérioré le produit, car l'éthylglycérine distillant entre 160 et 165° sous 24 mm. (62 gr. soit 51 0/0 de la quantité théorique) et difficile à extraire par cette voie de la masse de sel de calcium (température du bain, 300°, maintenue plusieurs heures) donne encore un indice de saponification de 4 0/0 exprimé en acide acétique.

Il est possible qu'étant donnée la température élevée à laquelle le bain d'huile fut porté, des acides aient pris naissance et éthérifié une certaine quantité d'alcoylglycérine; il a d'ailleurs été vérifié que de la butylglycérine pure, chauffée un certain temps à 300° dans le vide présente, après action de la chaleur, un indice de saponification d'environ 4 0/0.

Dans une autre opération qui avait été menée parallèlement sur 60 gr. de vinyléthylcarbinol, l'isolement de la glycérine a été effectué de la manière suivante : après élimination de l'eau, la masse calcaire est reprise par l'alcool absolu : il suffit d'éliminer l'alcool et de distiller dans le vide. 39 gr. d'éthylglycérine (Eb. = 164-168 sous 17 mm.) sont recueillis, soit 47 0/0 de la quantité théorique.

Les raisons pour lesquelles cette méthode a été abandonnée sont apparentes : elles ont été exposées dans la partie théorique.

b) *Par alcoolyse au moyen d'alcool méthylique commercial (4 molécules) suivie d'hydrolyse.* — A 310 gr. d'un mélange d'acétines titrant 65 0/0 en acide acétique, on ajoute 200 gr. d'alcool méthylique commercial séché sur du carbonate de potassium et 1 cc. d'acide chlorhydrique pur. Après 3 heures d'ébullition à reflux au bain-marie et élimination à la pression ordinaire

de l'acétate de méthyle et de l'alcool en excès, on recueille sous 15 mm. les fractions suivantes :

Poids de la fraction.	Limites d'ébullition sous 15 mm.	Analyses. Subst.	KOH alc. N.	Ac. acét. 0/0.
33gr	145° à 149°	1,0500	6,8	38.85
125	149° à 155°	0,9360	4,6	29.48
7	155° à 174°	0,7536	1,2	9.55

100 gr. de la fraction intermédiaire hydrolysés par dix fois leur poids d'eau, dans les conditions déjà décrites (3 h. à 134°) ont donné 80 gr. d'éthylglycérine presque pure (2,6 0/0 acide acétique) distillant à 156-158° sous 11 mm.

Saponification finale. — En traitant comme plus haut en vase clos, 33 gr. d'éthylglycérine renfermant encore 2,6 0/0 d'acide acétique avec 1 gr. de chaux vive délayé dans 200 gr. d'eau distillée, on obtient, après 2 heures d'autoclave à 134°, 30 gr. d'éthylglycérine pure absolument incolore, plus visqueuse que la glycérine ordinaire, distillant à 164-165° sous 13 mm.

Un autre essai sur 68 gr. d'une glycérine titrant 3,2 0/0 d'acide acétique traités par 1gr,50 de chaux et seulement trois fois son poids d'eau, toujours en tube scellé (2 h. à 134°) donne 62 gr. d'éthylglycérine pure passant à 165-166° sous 15 mm.

Wagner a indiqué les constantes suivantes de l'éthylglycérine : $Eb_{63,3} = 192°$; $D_{34} = 1,0851$.

Ces deux essais ont été effectués sans extraction de la glycérine purifiée par l'alcool absolu. La méthode à la chaux est efficace et ne détériore pas les produits lorsqu'il ne s'agit que d'éliminer des quantités d'acide acétique de l'ordre de 2 ou 3 centièmes.

c) *Par alcoolyse au moyen d'alcool méthylique à 98° (6 molécules).* — J'ai traité 720 gr. d'acétines provenant de 4 molécules de vinyléthylcarbinol. (344 gr.) par 25 molécules d'alcool méthylique à 98°,2 (800 gr.) contenant en dissolution 11 gr. d'acide chlorhydrique gazeux par litre.

Après 6 heures d'ébullition à reflux, le produit de la réaction est distillé d'abord à la pression ordinaire pour éliminer l'acétate de méthyle et l'alcool en excès, puis sous 21 mm.; 285 gr. d'éthylglycérine titrant 1,6 0/0 en acide acétique passent entre 165 et 170°, ce qui correspond à 60 0/0 de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol mis en œuvre.

Analyse. — Subst., 0gr,359; KOH alc. 0,5 N, 0cc,2; Ac. acétique 0/0, 1,6.

L'élimination des traces d'acétine restant se fait à la chaux comme précédemment.

3° *Propylglycérine ou hexanetriol-1.2.3.*; $C^6H^{14}O^3$ ou C^3H^7-CHOH-CHOH-CH^2OH.

Par hydrolyse directe. — Une fraction de 55 gr. d'acétines distillant entre 155 et 165° sous 16 mm., additionnée de 550 gr. d'eau distillée est maintenue 7 heures à l'autoclave à 134°; il reste au fond du matras une partie insoluble qui se dissout progressivement par des chauffages ultérieurs. Il a fallu 28 heures pour atteindre la dissolution complète.

On isole, comme d'ordinaire, 24 gr. de propylglycérine à peu près pure entre 171 et 174° sous 15 mm. Malgré les impuretés, le produit cristallise entièrement dans les quelques heures qui suivent la distillation. Les acétines hydrolysées provenaient de la mise en œuvre de 41 gr. de vinylpropylcarbinol; en tenant compte d'un prélèvement de 5 gr. d'acétines en cours de route pour la préparation de la triacétine, le rendement s'élève à 47,3 0/0 de la quantité théorique.

Analyse. — Subst., 1gr,1542; KOH alc. N, 0cc,4; Ac. acétique 0/0, 2,07.

Purification à la chaux. — Le traitement effectué, comme il a été dit plusieurs fois, sur 23 gr. du produit précédent, 0gr,50 de chaux et 100 cc. d'eau donne 22 gr. de *propylglycérine* pure, incolore, recueillis entre 167°,5 et 168° sous 14 mm., cristallisant en quelques heures. Le produit, bien séché dans le vide sulfurique et soumis à un chauffage assez rapide à la surface d'un bain de mercure (à cause de son hygroscopicité), fond vers 60-62°.

Analyse. — Subst., 0gr,4906; CO^2, 0gr,9560; H^2O 0gr,4602. — Trouvé : C 0/0, 53,14; H 0/0, 10,50. — Calculé : C 0/0, 53,68; H 0/0, 10,52 pour $C^6H^{14}O^3$.

4° *Butylglycérine ou heptane-triol-1.2.3.*; $C^7H^{16}O^3$ ou C^4H^9-CHOH-CHOH-CH^2OH.

Par hydrolyse directe. — Après 24 heures de séjour à l'autoclave à 134°, il reste encore 10 gr. d'acétines insolubles sur 65 gr. introduits avec 650 cc. d'eau; la partie soluble étant séparée et 100 cc. d'eau étant ajoutés au produit insoluble, on maintient encore 8 heures à 134°; les 5 gr. qui restent sont saponifiés après séparation de la solution aqueuse par 100 cc. d'eau et 1 gr. de chaux.

Toutes les liqueurs sont réunies et distillées; après deux rectifications, 22 gr. de butylglycérine impure passent à 176-179° sous 19 mm,

Les 65 gr. d'acétines provenaient de la transformation de 2/5 de molécule de vinylbutylcarbinol; tenant compte de 5 gr. prélevés au cours de l'opération pour la préparation de la triacétine, le rendement n'est que de 37 0/0 de la quantité théorique.

Analyse. — Subat., $0^{gr},808$; KOH alc. N, $0^{cc},6$; Ac. acétique 0/0, 4,45.

Saponification finale. — 21 gr. de butylglycérine impure, traités en matras scellé par 100 cc. d'eau et 1 gr. de chaux à 134° pendant 10 heures, donnent à la manière décrite $17^{gr},50$ de *butylglycérine* pure passant à 175-175°5, sous 17 mm. Le produit cristallise rapidement, il fond à 53-54° (chauffage rapide en tube capillaire ou à la surface d'un bain de mercure).

Analyse. — Subst., $0^{gr},2426$; CO^2, $0^{gr},5010$; H^2O $0^{gr},2320$. — Trouvé : C 0/0, 56,33; H 0/0, 10,64. — Calculé : C 0/0 56,75; H 0/0, 10.81 pour $C^7H^{16}O^3$.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 61. — Nitriles β-oxyglutarique, β-bromoglutarique et glutaconique, par M. R. LESPIEAU.

(28.4.1923.)

Plusieurs tentatives ont été faites en vue d'obtenir le dinitrile de l'acide β-oxyglutarique. La première est due à Simpson qui fit agir le cyanure de potassium sur la dichlorhydrine symétrique de la glycérine. Il ne put isoler le nitrile ainsi qu'il le déclara (*Lieb. Ann.*, t. **133**, p. 78), mais il attaqua le produit de l'opération précédente par la potasse solide, ajouta ensuite de l'acide azotique, qui détruisit diverses résines et libéra l'acide, évapora à sec et reprit par l'alcool. L'évaporation de ce solvant fournit un résidu noir, celui-ci fut dissous dans l'eau chaude et traité par le chlore. On neutralisa et fit ensuite des précipitations fractionnées par le nitrate d'argent. Simpson obtint ainsi un sel auquel l'analyse lui fit attribuer la formule attendue $CO^2Ag.CH^2.CHOH.CH^2CO^2Ag$.

Ce sel, traité par l'acide sulfhydrique, fournit un acide fondant aux environs de 135°. Or l'acide β-oxyglutarique, obtenu par hydrogénation de l'acide acétone-dicarbonique, fond à 95°. Il n'y a donc pas identité. D'autre part les deux analyses que fit Simpson indiquèrent 41,61 0/0 de carbone et 5,16 d'hydrogène nombres éloignés de ceux qu'exigerait l'acide oxyglutarique, 40,50 et 5,40.

L'hypothèse fut émise par v. Pechmann et K. Jenisch que Simpson avait obtenu l'acide glutaconique; au cours de ses manipulations l'acide β-alcool formé aurait perdu une molécule d'eau; l'acide glutaconique fond en effet à 134°, mais puisque Simpson a

obtenu le sel d'argent d'un acide $C^5H^8O^5$ (le sel d'argent de l'acide glutaconique cristallise sans eau) ce serait lors du traitement par l'acide sulfhydrique que le départ d'eau aurait dû se produire, ce qui paraît peu probable, ce traitement ne nécessitant pas une température élevée. De plus les analyses de Simpson seraient encore bien plus défectueuses que tout à l'heure puisqu'il faudrait 46,15 0/0 de carbone et 4,61 d'hydrogène.

Otto Morgenstern et Ernst Zerner (*Mon.*, t. 31, p. 777), reprirent la réaction de Simpson; ils opérèrent en présence d'alcool, se débarrassèrent par filtration du chlorure de potassium formé et obtinrent par évaporation de l'alcool un résidu amorphe, noir, qu'ils qualifièrent arbitrairement du nom de nitrile plus ou moins polymérisé; ils n'en firent aucune analyse. Leur soi-disant nitrile ne put être distillé même sous pression réduite, toutefois l'ayant attaqué par la potasse, puis par l'acide chlorhydrique, ils parvinrent à extraire par l'alcool une substance qui, chauffée 24 h. avec une solution d'acétate de cuivre fournit un précipité cristallin où l'on trouva 33.21 0/0 de cuivre, le glutaconate de cuivre exige 33,19. La substitution d'hydrogène au cuivre, effectuée grâce à l'acide sulfhydrique, fournit à partir de ce sel un acide fondant à 129°-129°,5 et un autre fondant à 207°. Les auteurs n'indiquent pas qu'ils aient analysé ces acides, mais ils font remarquer que ceux-ci ont les points de fusion des acides glutaconique et diglutaconique.

M. Levaillant, dans mon laboratoire, reprit aussi la réaction de Simpson (diplôme d'études, n° 131, Paris 1911). Il ne put isoler aucun nitrile; les produits formés, après élimination des sels, se décomposaient vers 140-150° avant d'avoir distillé sous 16 mm. La saponification du produit brut, soit par la potasse, soit par l'acide chlorhydrique, lui donna (par extraction à l'éther du liquide rendu acide et concentré) des cristaux. Mais même après un séjour prolongé sur une assiette poreuse, ces cristaux fondaient très mal, de 110° à 160°. Après lavage avec du benzène bouillant, ils furent partiellement dissous dans du benzène additionné d'alcool. Ce qui s'était dissous fondait à 133-134° et à l'analyse fournit 45,66 0/0 de carbone et 4,76 d'hydrogène. Par hydrogénation catalytique on en dériva de l'acide glutarique caractérisé par son point de fusion 95° et son analyse.

La preuve était donc faite qu'on a de l'acide glutaconique quand on effectue la saponification des produits obtenus dans la réaction de Simpson. Mais il se fait d'autres corps et le rendement en acide glutaconique est assez faible.

La masse cristalline que M. Levaillant avait épuisée par la benzine alcoolique resta pâteuse, même après un séjour de dix ans sur son assiette poreuse. L'ayant reprise alors par un peu d'acétate d'éthyle bouillant j'obtins un résidu cristallisé assez dur qui, après quelques cristallisations dans l'acétone, puis dans l'eau froide, fondit à 159-160°. Une cryoscopie dans l'acide acétique assigna à ces cristaux un poids moléculaire égal à 176,8 pour un abaissement de 0°,46. Un titrage par une solution de potasse à 56 gr. par litre, en présence de phtaléine, montra que 0 gr. 9595 du corps exigeaient $16^{cc},1$ pour être neutralisés, d'où un poids moléculaire égal à $n \times 59$, en désignant par n le nombre de fonctions acides. Si en fait $n = 3$ on trouve 177 pour poids moléculaire, en harmonie avec la cryoscopie. Ceci, et l'origine du corps, conduisent à penser qu'on a affaire à l'acide tricarballylique dont le poids moléculaire est 176. Et, en effet, l'évaporation du liquide de titrage a fourni des cristaux perdant 6,01 0/0 d'eau à 110° et renfermant 37,77 0/0 de potassium; or le tricarballylate de potassium neutre cristallise avec une molécule d'eau et renferme 5,82 0/0 d'eau et 37,98 de potassium.

L'hypothèse la plus simple à faire sur l'origine de ce triacide serait que la dichlorhydrine employée renfermait de la trichlorhydrine. Elle est toutefois peu vraisemblable; la majeure partie de cette dichlorhydrine avait été faite en fixant de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine; le reste provenait de l'attaque de la glycérine par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de soufre. Ces préparations ont fait l'objet d'au moins six mémoires, dus à divers savants, on n'a jamais signalé qu'il s'y fît de la trichlorhydrine, la plupart du temps, au contraire, on retrouve de la glycérine et de la monochlorhydrine mêlées à la dichlorhydrine.

Peut-être l'acide tricarballylique provient-il ici de la fixation d'acide cyanhydrique sur un dinitrile ou un diacide éthyléniques. On sait, en effet, que le propylène dichloré $CH^2=CCl-CH^2Cl$ chauffé avec du cyanure de potassium et de l'eau fournit en grande quantité le trinitrile de l'acide tricarballylique (*Claus. Lieb. Ann.*, t. 170, p. 126).

On voit qu'il reste pas mal de points assez obscurs dans les communications que nous venons de résumer; il semble bien que la réaction de Simpson fournit un dinitrile linéaire en C^5, mais on ne sait si c'est un nitrile alcool ou un nitrile éthylénique; il se fait en même temps, et en grande quantité, des produits amorphes, noirs, de nature inconnue.

J'ai pensé qu'on arriverait peut-être à des résultats plus nets en

scindant l'opération en deux : on remplacerait d'abord l'un des atomes de chlore de la dichlorhydrine par le groupe CN, on isolerait le nitrile chloré formé et on procéderait alors au remplacement du deuxième atome de chlore. Le nitrile chloré en question est connu, j'ai montré qu'on l'obtenait avec de très bons rendements en abandonnant à lui-même un mélange d'épichlorhydrine et d'acide cyanhydrique (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. **33**, p. 460); restait à l'attaquer par le cyanure de potassium.

A cet effet on place 160 gr. du nitrile chloré dans un ballon, et l'on porte sa température à 60° en agitant le ballon dans la flamme d'un bec Bunsen. On pose ensuite ce ballon sur un rond de serviette et on lui ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de cyanure de potassium pur, saturée à la température de 40°. La température du nitrile baisse alors légèrement, mais elle remonte bientôt sans que l'on ait chauffé. On continue les additions de cyanure en ayant soin d'empêcher la température de s'élever au-dessus de 70° (en plongeant momentanément, quand il le faut, le ballon dans l'eau froide). Sans cette précaution, le liquide arrive à l'ébullition, du cyanure est détruit sans profit, et il se forme plus de goudrons.

Quand tout le cyanure a été ajouté, et que le liquide ne s'échauffe plus de lui-même, on abandonne ce dernier pendant une nuit, puis on filtre pour se débarrasser du chlorure de potassium qui s'est précipité. On élimine alors l'eau que l'on avait introduite avec le cyanure en la distillant sous 10 mm., le ballon étant maintenu à 60-70°. Après quoi on filtre à nouveau, car il s'est déposé encore un peu de chlorure de potassium. Le nouveau filtrat ne contient plus que des traces de sels. Comme il est très visqueux et qu'il est fort long à filtrer, on peut accélérer l'opération en lui ajoutant, avant la filtration, son volume d'alcool absolu.

On soumet ce filtrat à la distillation sous 11 mm. Il ne passe que deux corps : avant 140° du nitrile chloré n'ayant pas réagi, après, la température monte ensuite très rapidement à 202° et s'y maintient tant qu'il passe quelque chose (on chauffait au bain d'huile). Il reste dans le ballon une masse noire, solide, brillante, contenant du carbone, donnant avec la potasse un dégagement de gaz ammoniac, très difficile à brûler soit au rouge à l'air, soit dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique. Elle ne laisse pour ainsi dire pas de résidu lors de ces combustions.

Lorsque, dans la préparation, on a peu chauffé, employé pas mal d'eau et pas d'excès de cyanure, il reste du nitrile chloré inaltéré,

mais on obtient relativement peu de produits non distillables. Je dis relativement, car il en reste beaucoup.

Par contre, avec minimum d'eau, excès de cyanure et température plus élevée il ne reste plus de nitrile chloré, mais on obtient beaucoup plus de résidu non distillable.

Le liquide qui distille de 202° à 203° sous 11 mm. est constitué par le nitrile :

$$CN\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CN$$

coloré en jaune clair par une trace d'impuretés. C'est un corps visqueux ayant à 22° pour densité 1,1808 et pour indice (raie D) 1,4805; ces nombres impliquent une réfraction moléculaire égale à 26,48, le nombre théorique étant 26,44. Deux mesures cryoscopiques ont été faites en solution acétique; elles ont donné 117 pour 0°,53 d'abaissement et 123 pour 1°,08; si à l'aide de ces données on calcule ce qu'on aurait pour une dilution infinie on trouve 110, c'est-à-dire exactement le poids moléculaire voulu.

Les dosages ont indiqué : C 54,59; H 5,44 ; N 25,76, la théorie veut 54,54; 5,45; 25,45. Ce corps a été obtenu avec un rendement de 25 0/0 du rendement théorique.

Si dans ce nitrile on envoie de l'acide bromhydrique gazeux il y a échauffement puis prise en masse. Après essorage sur une assiette poreuse, cette masse donne des cristaux fondant à 230° au tube capillaire. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, mais si à leur solution on ajoute du carbonate de sodium on voit se dégager du gaz carbonique et se précipiter des cristaux. On sépare ceux-ci par filtration et on les purifie en les dissolvant dans de l'eau chaude; par refroidissement ils se précipitent en longues aiguilles brillantes, dures et cassantes, fondant à 87-88°, peu solubles dans l'eau froide. Elles sont constituées par le dinitrile :

$$CN\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CN$$

Une cryoscopie acétique a, en effet, indiqué pour un abaissement de 0°,43 un poids moléculaire égal à 173, ce qui est le nombre théorique. L'analyse a fourni les nombres suivants : C 34,61; H 2,97; Br 46,44 la théorie voulant 34,68; 2,89; 46,24.

Ces cristaux se dissolvent bien dans une solution d'acide bromhydrique; si on évapore cette solution au bain-marie on retrouve les cristaux fondant à 230°. Un dosage de brome apprend que ceux-ci sont constitués par un bromhydrate :

$$CN\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CN,\ HBr$$

car on y trouve 62,16 0/0 de brome, la théorie voulant 62,99.

Il est assez remarquable que ce bromhydrate chauffé 5 heures à 160° (en tube scellé) au sein d'une solution concentrée d'acide bromhydrique, ne subisse aucune altération.

Passage au nitrile glutaconique. — Si au nitrile β-oxyglutarique placé dans un ballon on ajoute son poids d'anhydride phosphorique, qu'on fasse un vide de 10 à 15 mm. et qu'on vienne à chauffer le tout jusqu'à commencement d'ébullition, on voit celle-ci se poursuivre d'elle-même tandis qu'il distille un liquide légèrement laiteux. Vers la fin, on chauffe à nouveau mais il ne passe plus grand'chose, cependant on voit apparaître quelques cristaux dans le réfrigérant.

Ces cristaux sont blancs, solubles dans l'eau chaude et bien moins dans l'eau froide. Ils fondent vers 190°, mais paraissent s'oxyder assez rapidement à l'air ; ils prennent alors une teinte verte et tachent la peau en vert ou en violet assez solide. N'en ayant eu que deux décigrammes (pour 18 gr. de distillat) je n'ai pu les purifier suffisamment pour une analyse.

Le liquide obtenu avant les cristaux est purifié par filtration, distillation (on retrouve un peu du nitrile β-oxyglutarique entraîné) et cristallisation. On arrive ainsi au nitrile $CN-CH=CH-CH^2CN$ fondant à 31°,5, cristallisant en prismes et bouillant à 129-130° sous 12 mm., le contact de ce corps avec les mains provoque au bout de quelque temps des démangeaisons qui persistent quelques jours.

Sur un échantillon qui fondait totalement à 27°, et par suite n'était pas le plus pur de ceux que j'ai obtenus, mais que j'ai pu maintenir en surfusion à 19° j'ai mesuré la réfraction moléculaire. La densité était 1,0302 et l'indice pour la raie D 1,469. Cela indique une réfraction moléculaire égale à 24,87, la théorie voulant 24,53.

Saturé d'acide bromhydrique ce dinitrile fournit le bromhydrate $CN.CH^2.CHBr.CH^2.CN.HBr$ fondant à 230° et signalé plus haut.

Saponification. — Le passage des nitriles précédents aux acides qui leur correspondent parait des plus malaisés. Cela tient principalement aux causes suivantes : 1° L'acide β-oxy-glutarique ainsi que son nitrile, comme tous les β-oxyacides, perdent très facilement une molécule d'eau. Et c'est là certainement la raison pour laquelle parmi les produits de la réaction de Simpson se trouve l'acide glutaconique. Dreyfus a montré (*D. ch. G.*, t. 33, p. 1452), que l'acide β-oxyglutarique chauffé avec de la soude donnait de l'acide glutaconique ; von Pechmann et Jenisch ont eu un résultat analogue en remplaçant la soude par l'acide sulfurique

(*D. ch. G.*, t. 24, p. 3251), Levaillant (*loc. cit.*) en utilisant l'acide chlorhydrique.

2° Les acides auxquels on devrait arriver sont susceptibles de perdre assez facilement du gaz carbonique. Ainsi, M. Blaise ayant eu à éthérifier de l'acide β-oxyglutarique l'a fait en utilisant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Or, il a obtenu en outre de l'éther attendu et de l'acide glutaconique une certaine quantité d'oxybutyrate d'éthyle (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 29, p. 1014).

Fichter, en distillant de l'acide glutaconique, a obtenu de l'acide vinylacétique. On voit que la saponification des nitriles dont nous nous occupons peut fournir un mélange d'acides assez nombreux.

3° Bien d'autres corps sont à prévoir et parmi ceux-ci des polymères; ainsi von Pechmann ayant chauffé de l'éther glutaconique en présence d'un catalyseur, a obtenu l'éther d'un dimère de cet acide (*D. ch. G.*, t. 32, p. 2301).

Je n'ai pas cru devoir reprendre la saponification par la potasse qui a donné de si minimes résultats entre les mains de tous ceux qui ont étudié la réaction de Simpson; il est vrai que, contrairement à eux, j'avais isolé des nitriles purs, mais même avec ceux-ci l'obtention en quantité raisonnable d'acides purs m'a semblé devoir être exclue.

J'ai mentionné plus haut un essai de saponification du nitrile β-bromoglutarique par l'acide bromhydrique. Dans les conditions où je me suis placé, cet essai a échoué.

J'avais aussi attaqué le nitrile glutaconique par la potasse en solution aqueuse. La réaction au bain-marie est vive, il se dégage rapidement de l'ammoniaque. Quand ce dégagement eut cessé, le liquide n'était pas très basique, on le neutralisa. S'il n'avait renfermé que du glutaconate de potassium on aurait dû, par addition d'acétate de cuivre dissous, obtenir un précipité de glutaconate de cuivre. Ce sel, en effet, d'après Morgenstern et Zerner (*loc. cit.*), est un corps cristallin, bleu vert, très peu soluble dans l'eau froide ou chaude. Or, j'ai obtenu un précipité vert, colloïdal, et de nature complexe, car traité par l'hydrogène sulfuré après avoir été mis en suspension dans l'eau il a fourni un précipité marron qui n'a pas noirci même après un long passage de l'acide sulfhydrique. On a évaporé au bain-marie le liquide où ce précipité avait pris naissance sans séparer le précipité, puis on a repris par l'alcool. Le solvant a enlevé une sorte de résine à moitié fluide.

Il eût été décevant de ne pas pouvoir saponifier convenablement un corps décrit comme un nitrile; j'y suis arrivé en employant l'acide sulfurique en présence d'alcool. Ainsi un mélange de 25 gr.

de nitrile β-oxyglutarique, 25 gr. d'acide sulfurique, 25 gr. d'alcool à 96° et 16 v. d'eau ayant été maintenu à 90-100° pendant une dizaine d'heures, il est apparu lors du refroidissement un dépôt notable de sulfate d'ammonium. On a ajouté de l'eau glacée, et l'on a observé alors la présence d'une masse amorphe jaune rougeâtre pour laquelle on n'a pu trouver de solvant. Cette masse, d'ailleurs peu abondante, ayant été éliminée par filtration, on a épuisé le filtrat à l'éther. On a ainsi extrait du β-oxyglutarate d'éthyle (avec un rendement de 50 0/0 du rendement théorique), passant à 150-153° sous 16 mm., ayant à 23° pour densité 1,10 et pour indice 1,444 (raie D), d'où une réfraction moléculaire égale à 49,20, la théorie voulant 48,79. La saponification de cet éther a fourni un acide fondant à 95° ce qui est bien le point de fusion de l'acide β-oxyglutarique.

Deminitrile de l'acide β-oxyglutarique. — Il ne fallait pas songer à passer du nitrile β-oxyglutarique à l'acide $CN.CH^2CHOH.CH^2CO^2H$, mais comme à l'aide du nitrile $CH^2ClCHOHCH^2CN$, j'avais réussi autrefois à préparer à l'éther $CH^2Cl.CHOHCH^2CO^2C^2H^5$, on pouvait attaquer ce dernier par le cyanure de potassium et arriver à ce que devrait donner une demi-saponification du nitrile oxyglutarique.

L'opération a été menée comme avec le nitrile $CH^2ClCHOH.CH^2CN$ entre 60 et 70°, mais on a repris le résultat de la réaction avec de l'éther pour le séparer des sels, et on a distillé ce qui s'est dissous. On retrouve d'abord de l'éther chloré inattaqué, puis sous 10 mm., vers 160°, il est passé 21 gr. (pour 100 gr. d'éther chloré mis en œuvre) du composé $CN.CH^2.CHOH.CH^2.CO^2C^2H^5$.

Ce nitrile alcool-éther, qui distille à 155-157° sous 10 mm., à 16° a pour densité 1,1257 et pour indice (raie D) 1,451. On en déduit une réfraction moléculaire de 37,55, la théorie voulant 37,61. Une cryoscopie acétique pour un abaissement de 0°,32 lui assigne un poids moléculaire égal à 159, le nombre théorique étant 157. L'analyse y décèle 53,82 0/0 de carbone et 7,4 d'hydrogène. Il faudrait 53,50 et 7,00.

On a saponifié cet éther en lui ajoutant, en quantité voulue, une solution titrée de potasse dans l'alcool. Il se produit un échauffement sensible; on évapore dans le vide sec et on a des cristaux déliquescents que l'on comprime dans du papier à filtrer et fait recristalliser dans l'alcool absolu. L'analyse de ces cristaux a indiqué qu'ils renfermaient 24,23 de potassium. Le sel $CN.CH^2.CHOH.CH^2.CO^2K$ exige 23,95. Par addition d'acide sulfurique

titré, puis évaporation et reprise à l'alcool, j'ai retiré de ce sel un acide sirupeux que je n'ai point analysé.

En saturant d'acide bromhydrique l'éther $CN.CH^2.CHOH.CH^2.CO^2C^2H^5$, dissolvant dans l'eau et neutralisant par le carbonate de potassium, j'ai obtenu en dehors du bromure de potassium un sel blanc fondant à 72° et renfermant 19,94 0/0 de potassium. Il y a lieu de présumer qu'il s'agit ici du sel $CN.CH^2.CHBr.CH^2.CO^2K$ qui doit renfermer 19,69 de potassium 0/0.

N° 62. — Sur « l'oxydation du glucose par l'oxyde jaune de mercure et la préparation de l'acide gluconique »; par M. Léonce BERT.

(3.5.1923.)

Dans un mémoire récent, paru sous ce titre au *Bulletin*, M. A. Blanchetière (1) annonce que, contrairement à l'assertion de A. Heffter (2), il ne se forme pas de gluconate mercureux lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse de glucose au dixième avec un excès d'oxyde jaune de mercure.

Or nous avons fait exécuter, depuis deux ans, plusieurs préparations d'acide gluconique par la méthode de A. Heffter et nous pouvons confirmer l'exactitude des observations de ce savant. Il nous a semblé intéressant, dans ces conditions, de rechercher la cause de l'insuccès de M. A. Blanchetière. Nous l'avons trouvée dans la qualité de l'oxyde jaune de mercure utilisé.

Notre acide gluconique a été, en effet, obtenu jusqu'ici avec de l'oxyde jaune préparé un peu avant l'emploi, par la méthode classique : précipitation par NaOH d'une solution aqueuse de nitrate mercurique, essorage et lavage à fond de l'oxyde, suivis de sa dessiccation à l'air libre. En présence des résultats de M. A. Blanchetière, nous avons tenté l'oxydation du glucose par HgO jaune de préparation ancienne. M. le doyen Chavastelon a mis fort aimablement à notre disposition de l'oxyde jaune acheté il y a vingt-cinq ans, avec lequel nous avons obtenu les mêmes résultats que M. A. Blanchetière. Il est donc nécessaire pour obtenir du gluconate mercureux d'utiliser de l'oxyde jaune de mercure fraîchement préparé.

Voici, en définitive, quelques données sur l'obtention de ce sel, qui précisent les indications sommaires de A. Heffter : il faut chauffer au reflux pendant 8 h. environ 80 gr. d'oxyde jaune avec 20 gr. de glucose pur en solution aqueuse au dixième, pour que

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 345-346.
(2) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1049.

le mélange conserve par ébullition prolongée une teinte gris-jaune résultant de la superposition des couleurs de Hg, Hg^2O et HgO en excès. On filtre, à ce moment, la liqueur bouillante sur double filtre et on obtient ainsi un filtrat limpide et incolore, restant parfois 24 h. en sursaturation après refroidissement, et abandonnant spontanément, par repos prolongé ou plus rapidement par agitation ou par amorçage, 60 0/0 environ de la quantité théorique de gluconate mercureux, sous forme de belles aiguilles blanches soyeuses. On a bien affaire à ce sel, car, d'une part, l'analyse qualitative du produit prouve que c'est un sel de mercurosum et, de l'autre, les deux dosages suivants, effectués sur la substance recristallisée deux fois dans l'eau chaude et séchée, donnent un pourcentage de mercure qui concorde aussi bien que possible avec la valeur théorique :

1° par cyanoargentimétrie (1). Poids de substance $0^{gr},200$; employé après attaque par 10 gouttes de HCl et 5 gouttes de NO^3H, pour 10 cc. de KCy N/10, $4^{cc},75$ de NO^3Ag N/10, d'où Hg 0/0 50.4 ;

2° par la méthode de précision de Volhard et Friedheim-Michaelis (2). Poids de substance 1 gr.; attaque par un mélange de 2 cc. de HCl et de 1 cc. de NO^3H; poids de HgS $0^{gr},5880$; d'où Hg 0/0 50.70. — Calculé pour $(C^6H^{11}O^7)^2Hg^2$: Hg 0/0 50,62 (le gluconate mercureux cristallise anhydre).

A. Heffter indique que sa méthode donne un rendement « très satisfaisant ». Il l'est, en effet, bien que d'après nos essais il ne dépasse pas 60 0/0 du théorique, si l'on a égard à la simplicité et à la rapidité de l'opération qui en font, à notre avis, le meilleur procédé de préparation de l'acide gluconique pur. Quoi qu'il en soit, l'étude thermodynamique de la réaction qui donne naissance à cet acide reste à faire et elle nous semble digne de retenir l'attention des physicochimistes.

(Institut de Chimie et de Technologie industrielles de Clermont-Ferrand).

N° 63. — Sur la décomposition des éthers-oxydes par le sodium métallique; par J. F. DURAND.

(16.5.1923.)

Dans un mémoire récent, P. Schorigin (3) a étudié sous ce titre l'action du sodium sur l'oxyde de phényle et sur quelques autres

(1) Denigès, *Précis de chimie analytique*, 1920, p. 682-684, 782-783 (Maloine, Paris).

(2) F. P. Treadwell, *Analyse quantitative*, trad. française, 1912, p. 155-156 (Dunod, Paris).

(3) *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 176-186.

éthers-oxydes. Avec l'oxyde de phényle, il a obtenu du phénate de sodium, du benzène et un peu de diphényle; dans cette réaction, il admet la formation intermédiaire de sodium-phényle C^6H^5Na. Les autres éthers lui ont fourni des résultats analogues, avec, en général, des complications secondaires.

M'occupant moi-même, depuis plus de trois ans de l'étude de ces réactions, auxquelles j'espère consacrer prochainement un mémoire détaillé, je crois devoir rappeler que j'ai fait connaître le premier, dès le début de l'année 1921 (1), l'attaque de l'oxyde de phényle, de l'anisol, du phénétol, du vératrol, de l'oxyde de benzyle et d'éthyle, de l'oxyde d'isoamyle par le sodium, le potassium et l'alliage KNa. Dans cette note préliminaire, j'ai mentionné, dans le cas de l'oxyde de phényle, la formation d'un phénate alcalin, de charbon, d'hydrogène et de divers carbures.

L'oxyde de phényle dont je me suis servi m'a été fourni par les usines de la « *La catalyse* », à Toulouse, qui le préparent par le procédé décrit par P. Sabatier et Mailhe (2). Il se présente en beaux cristaux incolores, d'une odeur agréable, fondant à 28°, distillant entièrement à 252°, ne se colorant pas par une exposition prolongée à la lumière solaire.

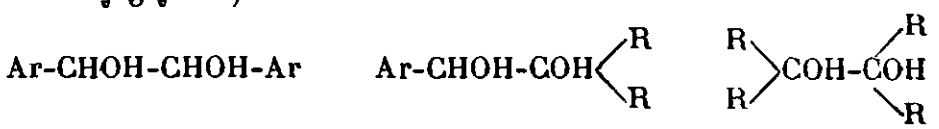
Ayant tout lieu de penser que ma communication a échappé à l'auteur du mémoire précité, il m'a paru nécessaire de la mentionner de nouveau, avant de poursuivre ces recherches, qui m'ont déjà donné des résultats intéressants.

(Laboratoire de recherches de l'Institut de Chimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 64. — Transpositions semipinacoliques. I. Déshydratation des aryldialcoylglycols par la chaleur et par les acides; par M. M. TIFFENEAU et Mlle J. LÉVY.

(16.4.1923.)

La structure des aryldialcoylglycols participe à la fois de celle des hydrobenzoïnes (diarylglycols) et de celle des pinacones (tétralcoylglycols) :



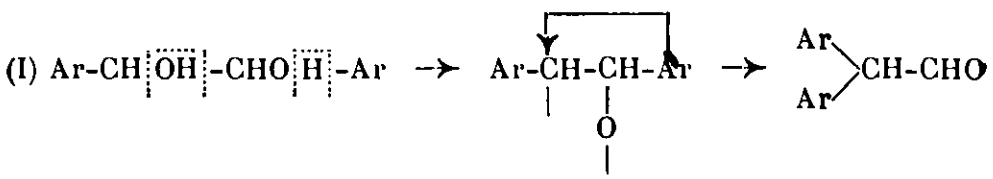
Hydrobenzoïnes (Diarylglycols). — Aryldialcoylglycols. — Pinacones (Tétralcoylglycols).

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 70.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1912, t. **11**, p. 843.

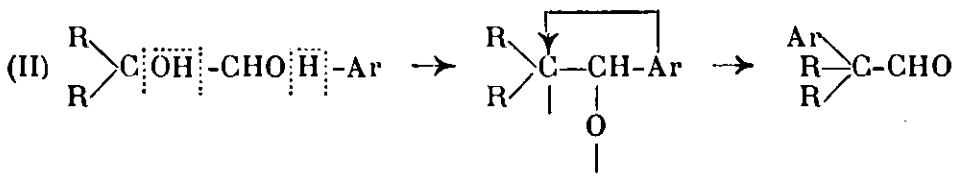
Il en résulte que les aryldialcoylglycols peuvent, dans des conditions déterminées, donner lieu aux deux types de transpositions qui sont caractéristiques de chacun des groupes de glycols dont ils dérivent : type hydrobenzoïnique et type pinacolique. Avec M. Orékhoff (1), nous avons donné à ces transpositions les noms de transpositions semihydrobenzoïnique et semipinacolique, qui présentent l'avantage de préciser exactement la nature de ces transpositions et la structure particulière des glycols qui les subissent.

Les schémas suivants établissent nettement ces divers rapports :

1. — *Type hydrobenzoïnique.*

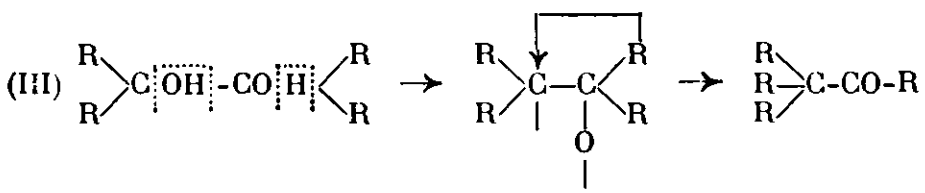


Transposition hydrobenzoïnique.

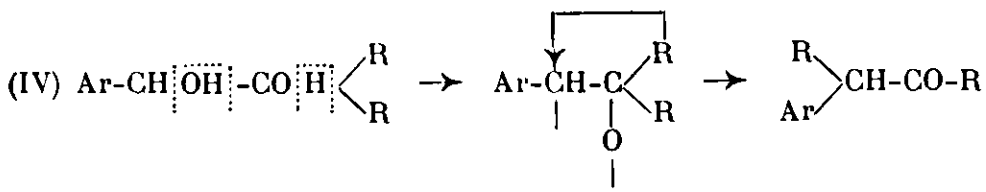


Transposition semihydrobenzoïnique (élimination de l'oxhydryle tertiaire).

2. — *Type semipinacolique.*



Transposition pinacolique.



Transposition semipinacolique (élimination de l'oxhydryle secondaire).

Ces schémas nous montrent en outre très clairement que, dans la transposition semihydrobenzoïnique, c'est l'oxhydryle tertiaire normalement le moins stable qui, au cours de la déshydratation, s'élimine en donnant lieu à une structure intermédiaire de même nature que dans la transposition hydrobenzoïnique type.

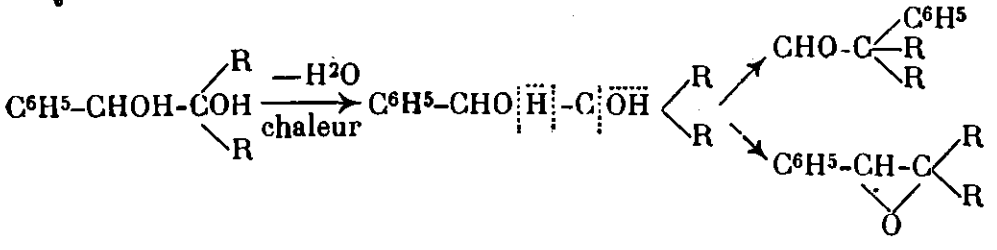
(1) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* 1921, t. 29, p. 422.

Il n'en est plus de même dans la transposition semipinacolique où, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, c'est l'oxhydryle secondaire qui s'élimine de manière à donner lieu à une structure intermédiaire analogue à celle de la transposition pinacolique.

Sans nous attarder à rechercher comment l'emploi d'un tel réactif peut modifier la répartition des affinités au point d'inverser la stabilité d'un oxhydryle secondaire, généralement plus stable qu'un tertiaire, nous nous sommes proposé tout d'abord, étant donnée la structure spéciale des aryldialcoylglycols, de vérifier si dans ces glycols l'oxhydryle tertiaire est, suivant la règle générale, réellement le plus instable (1) et si son élimination constitue le mode normal de déshydratation de la plupart de ces glycols conduisant à la transposition semihydrobenzoïnique.

La transposition semihydrobenzoïnique constitue la réaction normale de déshydratation de la plupart des aryldialcoylglycols (élimination de l'oxhydryle tertiaire). Pour étudier cette question, nous avons préparé un certain nombre d'aryldialcoylglycols homologues et nous avons examiné les produits que fournit leur déshydratation lorsqu'on ne fait intervenir aucun réactif. Nous avons constaté en effet qu'on peut, en distillant lentement ces glycols à la pression ordinaire (2), de préférence en présence d'un peu de pierre ponce, faire perdre à quelques-uns d'entre eux une molécule d'eau.

En opérant ainsi sur les divers aryldialcoylglycols homologues, nous avons constaté que les deux premiers termes de la série, le phényldiméthylglycol et le phényldiéthylglycol, perdent régulièrement un H^2O aux dépens de l'oxhydryle tertiaire en donnant, par transposition semihydrobenzoïnique, l'aldéhyde phényldialcoylacétique et, sans transposition, l'oxyde de phényldialcoyléthylène :



(1) S'il n'en était pas ainsi, le problème subsisterait toujours; il ne serait que déplacé, car il resterait toujours l'opposition entre les deux acides, l'un éliminant l'oxhydryle le moins stable, l'autre le plus stable.

(2) Tous ces glycols sont distillables dans le vide sans décomposition. A la pression ordinaire les uns distillent sans décomposition, d'autres perdent H^2O ou se dissocient.

Ainsi, sous la seule influence de la chaleur, ces glycols perdent H^2O en subissant exactement la même transformation que celle produite par les acides dilués.

Avec les glycols homologues, phényldipropylglycol, phényldibutylglycol et phényldibenzylglycol (1), la déshydratation par distillation à la pression ordinaire ne se produit plus, bien que la température d'ébullition soit notablement plus haute. Il semble que, sous l'influence des substitutions alcoylées à poids moléculaire élevé, la stabilité de l'oxhydryle tertiaire se soit accrue. En outre l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire devient plus stable, si bien qu'avec le phényldibutylglycol, dans l'action des acides à 50 0/0, l'élimination de l'oxhydryle tertiaire a lieu non plus avec cet hydrogène mais avec celui qui est fixé au carbone : il y a formation de dibutylacétophénone.

Par contre, pour d'autres aryldialcoylglycols dans lesquels le phényle est remplacé par un anisyle, notamment pour l'anisyldiéthylglycol et l'anisyldibenzylglycol, l'influence des radicaux substituants est comme contrebalancée par le radical anisyle, et l'oxhydryle tertiaire (2) reste peu stable; aussi ces glycols perdent-ils une molécule d'eau au cours de leur distillation à la pression ordinaire en fournissant les mêmes produits que donne l'action des acides dilués, à savoir vraisemblablement les aldéhydes anisyldiéthylacétique et anisyldibenzylacétique.

Ainsi les quatre aryldialcoylglycols que nous avons trouvés susceptibles d'être déshydratés par simple distillation à la pression ordinaire conduisent aux mêmes produits de transposition que lorsqu'on les soumet à l'action des acides dilués (transposition semibydrobenzoïnique). En aucun cas, on ne constate la formation de produits cétoniques résultant d'une transposition semipinacolique, ainsi qu'on l'observe lorsqu'on traite ces glycols par l'acide sulfurique concentré.

Nous sommes donc fondés à conclure que, dans la série des aryldialcoylglycols, l'oxhydryle tertiaire est, suivant la règle

(1) Le phényldibenzylglycol distille en grande partie non décomposé; l'autre partie subit une décomposition par scission en benzaldéhyde et dibenzylcarbinol. Quant à l'action des acides dilués ou concentrés, elle fournit un produit de déshydratation unique par transposition semipinacolique.

(2) Dans le cas de l'anisyldibenzylglycol, F. 107-108°, que nous publierons ultérieurement, on obtient par les divers acides un produit unique $C^{23}H^{22}O^2$, F. 74-75°, oxime 94-95°, somicarbazone, F. 138-139°, dont la constitution n'est pas rigoureusement établie et dont nous ne savons pas s'il résulte de l'élimination de l'oxhydryle secondaire ou tertiaire.

générale, moins stable que l'oxhydryle secondaire; de sorte que la *transposition semihydrobenzoïnique constitue bien la réaction normale de déshydratation de ces glycols* (1).

C'est seulement en présence de ce réactif spécial qu'est l'acide sulfurique concentré que ces rapports de stabilité deviennent renversés; dès lors la déshydratation se produit aux dépens de l'oxhydryle secondaire et il s'ensuit une transposition semipinacolique; celle-ci constitue donc bien une réaction exceptionnelle (2) de déshydratation des aryldialcoylglycols.

Variations de stabilité de l'oxhydryle tertiaire. — Au cours de cette étude, nous avons non seulement examiné les divers aryldialcoylglycols homologues ou isologues, mais nous avons également fait varier la nature et la concentration des réactifs déshydratants. Nous avons ainsi pu observer un fait que nous avions déjà noté au cours de nos recherches sur la déshydratation par distillation à la pression ordinaire, à savoir l'augmentation de la stabilité de l'oxhydryle tertiaire à mesure qu'on s'élève dans la série.

Cet accroissement de stabilité est tel que, pour un même réactif, il faut prolonger le temps de chauffage à mesure qu'il s'agit d'homologues plus élevés. De même, tandis que pour le phényldiméthylglycol et le phényldiéthylglycol il suffit de chauffer avec de l'acide sulfurique dilué au cinquième, il est nécessaire de recourir à une solution au tiers pour le phényldipropylglycol et même à un acide à 50 0/0 pour le phényldibutylglycol. Enfin pour un homologue plus élevé encore, le phényldibenzylglycol, la stabilité de l'oxhydryle tertiaire est devenue si grande qu'elle l'emporte sur celle de l'oxhydryle secondaire, si bien que même l'acide sulfurique à 50 0/0 peut déshydrater à chaud ce glycol en donnant lieu, comme l'acide concentré à froid (3), à une transposition semipinacolique consécutive à l'élimination de l'oxhydryle secondaire.

(1) Il en est de même en série hydrobenzoïnique proprement dite. Nous avons constaté en effet que la méthylhydrobenzoïne distillée à la pression ordinaire en présence de ponce se déshydrate en donnant, comme sous l'action des acides dilués, à la fois la diphénylméthylacétaldéhyde et la méthyldésoxybenzoïne. C'est donc encore l'oxhydryle tertiaire qui, dans ces deux cas, reste le plus instable; la seule particularité réside dans la formation de méthyldésoxybenzoïne, formation qui est due à ce que, dans le CHOH, l'hydrogène fixé au carbone est devenu aussi instable que l'hydrogène de l'oxhydryle.

(2) Dans le cas du phényldibenzylglycol, la déshydratation par élimination de l'oxhydryle secondaire est la règle aussi bien avec l'acide dilué qu'avec l'acide concentré.

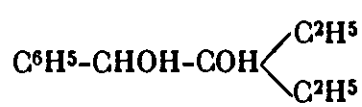
(3) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. 25, p. 111.

Propriétés hypnotiques des aryldialcoylglycols. — Nous ajouterons, pour terminer, que ceux de nos travaux qui concernent les aryldialcoylglycols ont présenté, à côté de leur intérêt tout particulier en chimie théorique, un certain intérêt au point de vue de la chimie thérapeutique. Ces glycols sont en effet, comme l'a constaté l'un de nous (1), doués de propriétés hypnotiques remarquables; jusqu'ici, parmi les glycols, on ne connaissait que quelques pinacones acycliques dont le pouvoir hypnotique est relativement faible (2), notre travail a donc permis l'étude en série des variations des propriétés physiologiques en fonction du nombre d'atomes de carbone. Le pouvoir hypnotique chez le chien et chez la souris s'est montré maximum pour le phénylméthyléthylglycol et pour le phényldiéthylglycol. Pour les poissons, l'action hypnotique maximum s'observe pour les termes plus élevés; elle est jusqu'à une certaine limite inversement proportionnelle à la solubilité dans l'eau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Transpositions semipinacolique et semihydrobenzoïniqne du phényldiéthylglycol.

1. — *Phényldiéthylglycol. Phényl-1-éthyl-2-butanediol-1.2.*



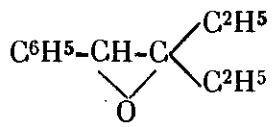
Préparation. — Le phényldiéthylglycol a été préparé comme il a déjà été décrit (1), en faisant réagir le bromure de magnésium éthyle (3 mol. 1/2) sur le phénylglycolate d'éthyle (1 mol.). Le produit obtenu est distillé dans le vide (163-165° sous 20 mm.) puis recristallisé dans l'éther de pétrole; il fournit des aiguilles blanches très légères, fusibles à 89°.

Propriétés. — Ce glycol est très soluble dans l'alcool bouillant et peu sol. dans l'eau; à 20°, sa solubilité dans l'eau est de 0,29 0/0. Il distille à 275-280° en présence de pierre ponce en perdant de l'eau et il donne les mêmes produits de déshydratation que les acides dilués. Les divers agents acides dilués ou concentrés lui font perdre, tantôt à chaud, tantôt à froid, une molécule d'eau avec formation de produits qui diffèrent suivant le réactif.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R. Ac. Sc.*, t. 176, p. 1343.
(2) Schneegans et von Mering, *Therap. Monatshefte*, 1892, 331.

Déjà MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1), en effectuant la déshydratation à chaud par l'acide sulfurique au cinquième, avaient obtenu un produit huileux (Eb. 135-140° sous 26 mm.; semicarbazone F. 179°) qu'ils considéraient comme l'aldéhyde phényldiéthylacétique. Cette constitution n'ayant pas été rigoureusement démontrée, nous avons repris cette étude et examiné en outre l'action de divers agents déshydratants acides.

L'anhydride phosphorique et l'acide oxalique concentré nous ont donné comme produit unique l'oxyde de diéthylstyrolène :



Les acides oxalique et sulfurique dilués ont conduit, à côté de l'oxyde de diéthylstyrolène, au produit déjà signalé par MM. Tiffeneau et Dorlencourt, la phényldiéthylacétaldéhyde.

L'acide sulfurique concentré à froid nous a fourni un produit huileux qui se combine à la semicarbazide en donnant une semicarbazone (F. 139-140°), que nous avons identifiée à la semicarbazone de la phényl-3-hexanone-4 $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CO-C^2H^5$ préparée par voie non transpositrice.

	Points d'ébullition.	Oximes.	Semi-carbazones.	D_0.
$C^6H^5-C-(C^2H^5)^2-CHO$ ..... Phényldiéthylacétaldéhyde	235-238° sous 760mm 119-121° sous 14mm	»	F. 181°	0,996
$C^6H^5-CH(C^2H^5)-CO-C^2H^5$ ... Phényl-3-hexanone-4	114-116° sous 13mm	F. 57-58°	F. 139-140°	0,978
$C^6H^5-CO-CH-(C^2H^5)^2$..... Diéthylacétophénone	241-243° sous 741mm »	F. 89-90°	F. 172-173°	»

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.* L'anhydride acétique n'agit pas comme déshydratant mais comme agent éthérifiant. Toutefois l'éther ainsi obtenu, fusible à 78°, est un éther monoacétique et non, comme il avait été admis, un éther diacétique.

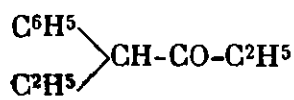
Quant à l'identification de la phényldiéthylacétaldéhyde elle n'a pas pu être effectuée directement. Nous avons pu toutefois obtenir les deux isomères par voie synthétique non transpositrice et confronter ainsi les points de fusion de leurs oximes et semicarbazones. (Voir le tableau ci-dessus.)

La comparaison de ces constantes nous montre très nettement que le produit dont la semicarbazone est fusible à 181° est bien la phényldiéthylacétaldéhyde.

Nous rappellerons que dans le cas de l'homologue inférieur, la phényldiméthylacétaldéhyde, la constitution avait été démontrée par l'oxydation argentique qui fournit l'acide phényldiméthylacétique. Ici l'oxydation s'est montrée peu fructueuse, de sorte qu'elle aurait nécessité beaucoup de produit pour fournir la quantité d'acide phényldiéthylacétique nécessaire pour l'identification.

2. Action de l'acide sulfurique concentré sur le phényldiéthylglycol; formation de phényl-3-hexanone-4 : transposition semipinacolique.

Phényl-3-hexanone-4 :



Dans un vase contenant 200 cc. d'acide sulfurique concentré, maintenu à 0°, on introduit par petites fractions de 1 gramme environ, en agitant continuellement, 30 grammes de glycol pur et finement pulvérisé. Le glycol se dissout facilement et totalement en donnant une coloration jaune orange qui devient peu à peu plus foncée et passe au rouge sang. On abandonne le tout à la température ordinaire pendant une heure et on verse dans 2 litres d'eau glacée; la coloration disparaît et l'émulsion blanchâtre obtenue est épuisée soigneusement par l'éther. L'éther est séché sur SO^4Na^2 et évaporé. Le résidu de l'évaporation (26 gr.) est une huile jaunâtre, assez fluide, ne cristallisant pas. Cette huile, distillée dans le vide, abandonne un léger résidu et passe entièrement entre 122 et 126° sous 22 millimètres (22 grammes).

Le produit distillé a été soumis à l'action de la semicarbazide : 10 grammes ont été dissous dans une petite quantité d'alcool à 95° et additionnés de 8 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et de 8 grammes d'acétate de sodium dissous dans le moins d'eau possible. La liqueur additionnée d'alcool jusqu'à limpidité, filtrée

rapidement est abandonnée à la température ordinaire. La formation de la semicarbazone est assez lente : au bout de 36 heures, on recueille 5 grammes de produit imprégné d'huile qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 139-140° au bain sulfurique. Le filtrat, additionné d'eau fournit, 24 heures après, un nouveau dépôt de 2gr,20 de produit brut; celui-ci recristallisé dans l'alcool, fond à 139-140°. Par l'addition ménagée d'eau aux eaux-mères alcooliques, on recueille encore de nouvelles portions de ce corps, portions qui, recristallisées, possèdent toujours le même point de fusion.

Sur le mercure, cette semicarbazone possède un point de fusion instantané notablement plus bas : 135°. Elle est très soluble dans l'alcool à 90° bouillant et dans le benzène, moins soluble dans l'alcool froid.

Analyse. — 0gr,1548 de substance ont donné 24cc,4 d'azote sous 756 mm. et à 19°. — Calculé pour $C^{13}H^{19}N^3O$: N 0/0, 18,03. — Trouvé : N 0/0, 18,33.

Hydrolyse de la semicarbazone. — On chauffe à reflux 12 grammes de semicarbazone avec 30 grammes d'acide sulfurique concentré étendu de 120 grammes d'eau ; les cristaux se liquéfient lentement en une huile incolore ; on cesse le chauffage au bout d'une demi-heure et la solution refroidie est épuisée à l'éther ; l'éther séché et évaporé abandonne un résidu huileux que l'on rectifie dans le vide. La presque totalité du produit passe entre 114 et 116° sous 13 millimètres et constitue une huile fluide, incolore, légèrement odorante. Sa densité à 20° est de 0,965 ; à 0°, elle est de 0,978.

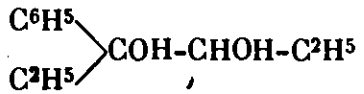
Oxime. — On dissout 3gr,5 de cétone dans 20 cc. d'alcool, on ajoute une solution alcoolique de 1gr,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine légèrement alcalinisée par la soude (2 mol.) et on chauffe au bain-marie à reflux pendant 12 heures. Le produit est ensuite versé dans l'eau et l'oxime isolée par l'éther. On obtient une huile épaisse, qui cristallise lentement. Séchée sur une plaque poreuse, et recristallisée dans un peu d'alcool méthylique, l'oxime fond à 57-58°.

Analyse. — 0gr,1811 de substance ont donné 11cc,3 d'azote sous 767 mm. et à 15°. — Calculé pour $C^{13}H^{17}NO$: N 0/0, 7,33. — Trouvé : N 0/0, 7,47.

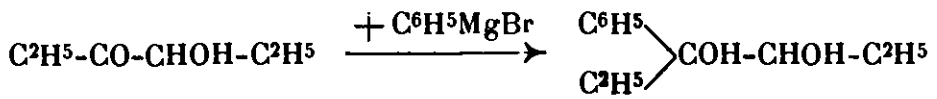
3. Obtention de la phényl-3-hexanone-4 par voie non transpositrice.

Cette cétone a été préparée par déshydratation du phényl-3-hexanediol-3.4 obtenu lui-même à partir de la propioïne.

Phényl-3-hexanediol-3.4 :



Préparation. — Ce glycol a été préparé par l'action du bromure de magnésium phényle sur la propioïne :



La propioïne a été obtenue, suivant les indications de L. Bouveault et Locquin (1), par l'action du sodium sur le propionate d'éthyle au sein de l'éther anhydre. Le produit obtenu distillait entre 72 et 74° sous 22 millimètres.

Préparation. — Dans un ballon contenant du bromure de magnésium phényle préparé avec 18 grammes de magnésium et 130 grammes de bromure de phényle, soit un léger excès, on laisse tomber très lentement 30 grammes de propioïne récemment distillée. La réaction est assez vive et on la termine par un léger chauffage au bain-marie bouillant pendant une heure environ.

On décompose le magnésien par la glace et l'acide sulfurique dilué : on sépare la couche éthérée, on épuise soigneusement les eaux-mères à l'éther, puis les éthers lavés sont distillés et abandonnent une huile jaunâtre à odeur forte qui retient du benzène, du bromo-benzène et du diphényle.

On entraîne soigneusement par la vapeur d'eau, afin d'éliminer aussi complètement que possible le diphényle; le résidu non entraîné est extrait par l'éther, séché sur SO^4Na^2 et évaporé au bain-marie. On obtient une masse assez visqueuse et colorée, peu odorante, que l'on distille dans le vide.

On recueille la presque totalité du produit entre 160° et 161° sous 15 millimètres. Le glycol distillé se présente sous forme d'une huile très visqueuse, très soluble dans les dissolvants usuels. Après quelques jours de repos à froid, il cristallise en grande partie. On étale la masse sur une assiette poreuse et on obtient ainsi une poudre blanche, fusible vers 48-49°. Le glycol ainsi purifié, cristallise dans l'éther de pétrole en fines aiguilles fusibles vers 49-50°.

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 638. Les rendements que nous avons obtenus ont toujours été très inférieurs à ceux indiqués par ces auteurs.

Analyse. — 0gr,1748 de substance ont donné : CO^2, 0gr,4751 ; H^2O, 0gr,1485. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$: C 0/0, 74,23 ; H 0/0, 9,28. — Trouvé : C 0/0, 74,13 ; H 0/0, 9.50.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le phénylhexanediol-3.4. Obtention de la phényl-3-hexanone-4. — On projette par très petites portions 15 grammes de glycol dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré refroidi dans la glace. Après une heure au plus de contact à la température du laboratoire, on traite par un grand excès d'eau et on extrait à l'éther. Le résidu est une huile fluide, faiblement colorée, à odeur camphrée que l'on rectifie dans le vide. On recueille presque tout le produit entre 115 et 117° sous 15 millimètres. La portion ainsi distillée, traitée par la semicarbazide, fournit à froid, en 24 heures, une semicarbazone bien cristallisée.

On ajoute 1gr,50 de produit distillé dissout dans l'alcool à 95°, 2 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 2 grammes d'acétate de sodium en solution aqueuse très concentrée. On ajoute assez d'alcool à 95° pour avoir une solution limpide et on abandonne, après filtration rapide, à la température ordinaire. La semicarbazone se forme assez lentement : recristallisée dans l'alcool, elle fond à 139-140°.

Si l'on hydrolyse quelques grammes de cette semicarbazone, on obtient un liquide possédant les mêmes constantes physiques (point d'ébullition et densité) que celui provenant de la déshydratation du phényldiéthylglycol et donnant la même oxime fusible à 57-58°.

Le mélange des deux semicarbazones fond également à 139-140°.

4. *Diéthylacétophénone. Phényl-1-éthyl-2-butanone-1* :

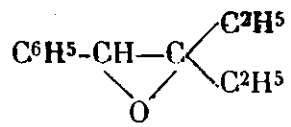
$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

Cette cétone a été préparée par action du chlorure de diéthylacétyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Elle distille vers 245° et fournit une oxime fusible à 90°, comme l'indiquent Haller et Bauer (1). Nous en avons préparé la semicarbazone qui fond à 172-173°. Un mélange de cette semicarbazone avec celle de la phényldiéthylacétaldéhyde accuse un abaissement très notable du point de fusion.

(1) Haller et Bauer, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1472.

5. *Action de l'anhydride phosphorique et de l'acide oxalique concentré sur le phényldiéthylglycol: formation de diéthylstyrolène.*

Oxyde de diéthylstyrolène:



L'oxyde de diéthylstyrolène se forme régulièrement en faisant agir, à froid, l'anhydride phosphorique et, à chaud, l'acide oxalique cristallisé sur le phényldiéthylglycol.

Action de l'anhydride phosphorique sur le phényldiéthylglycol. — Dans un ballon contenant 60 cc. de benzène sec et 8 gr. d'anhydride phosphorique, on ajoute peu à peu 10 gr. de phényldiéthylglycol en agitant continuellement. Le mélange se prend rapidement en masse : on agite jusqu'à ce que le mélange devienne fluide, ce qui demande environ une demi-heure. On ajoute 20 cc. d'eau et environ 200 cc. d'éther et on sépare la couche aqueuse. On sèche la solution éthéro-benzénique et on évapore le solvant. Le résidu est distillé dans le vide.

On sépare ainsi un produit distillant entre 120 et 128° sous 13 mm. et à 232-236° sous 760 mm. Mis en présence de semicarbazide, il ne donne pas de semicarbazone. C'est l'oxyde de diéthylstyrolène.

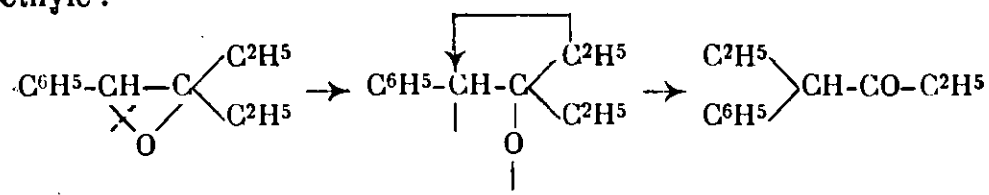
Action de l'acide oxalique cristallisé sur le phényldiéthylglycol. — Dans un ballon contenant 200 gr. d'acide oxalique fondu dans son eau de cristallisation, on introduit 20 gr. de phényldiéthylglycol pur et on chauffe à reflux, à légère ébullition. Le chauffage doit être prolongé au moins 6 heures: à ce moment, le glycol est complètement transformé en une huile à peu près incolore surnageant la liqueur acide. Après refroidissement, le tout se prend en une masse cristallisée imprégnée d'huile, que l'on traite par un grand excès d'eau froide et que l'on épuise par l'éther plusieurs fois. L'éther est soigneusement neutralisé, lavé, séché, puis évaporé au bain-marie. On obtient un résidu huileux, jaunâtre, ne cristallisant pas.

Distillée dans le vide, cette huile passe presque totalement entre 124 et 130° sous 18 mm. A la pression ordinaire (767 mm.) on recueille ce qui passe entre 230 et 236°; ce produit, traité par la semicarbazide, ne donne au bout de plusieurs jours et en présence d'un grand excès du réactif, aucun précipité de semicarbazone.

C'est le même oxyde que celui obtenu dans la déshydratation du glycol par l'anhydride phosphorique.

6. *Action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde de diéthylstyrolène : formation de phényl-3-hexanone-4 par transposition semipinacolique.*

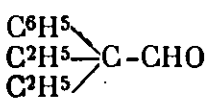
L'un de nous (1) avait déjà montré que lorsqu'on traite l'oxyde de diméthylstyrolène par l'acide sulfurique concentré il y a transposition semipinacolique par migration de l'un des méthyles. Il en est de même avec l'oxyde du diéthylstyrolène ; la rupture de l'oxygène pontal a lieu anormalement avec le carbone le moins substitué ; la structure intermédiaire correspond alors au type pinacolique et il y a transposition semipinacolique par migration d'un éthyle :



Par un tube effilé on laisse tomber lentement et en agitant l'oxyde de diéthylstyrolène dans cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, refroidi soigneusement dans la glace ; la coloration rouge sang est immédiate et l'échauffement considérable. Après une heure de contact, le mélange est traité par 10 fois son poids d'eau refroidi puis épuisé à l'éther. Par évaporation du solvant, on obtient une huile qu'on traite par la semicarbazide et qui fournit une semicarbazone fusible à 139-140° comme la semicarbazone de la phényl-3-hexanone-4 : un mélange des deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

7. *Action à chaud de l'acide sulfurique dilué et de l'acide oxalique à 50 0/0 sur le phnéyldiéthylglycol. Formation d'oxyde de diéthylstyrolène et de phényldiéthylacétaldéhyde : transposition semihydrobenzoïnique.*

Phényldiéthylacétaldéhyde :



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 50 gr. de phényldiéthylglycol pulvérisé, on introduit 150 gr.

(1) J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 828.

d'acide sulfurique pur dilué dans 450 gr. d'eau. On porte à l'ébullition de manière à ce que la masse soit bien agitée et on l'y maintient environ 6 heures : un chauffage écourté laisserait une partie du glycol non attaqué. Après refroidissement, on dilue avec un égal volume d'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée lavée avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau, est séchée et évaporée au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est une huile jaunâtre, odorante, que l'on rectifie par distillation dans le vide.

Pendant la distillation, on observe une ascension lente et régulière de la température et le produit distille dans un intervalle de 10 à 12° environ.

Sous 16 mm., nous avons obtenu 39 gr. de produit distillant entre 118 et 129° sur lequel nous avons fait agir la semicarbazide. Après 48 heures de contact, on soumet le tout pendant plusieurs heures à un entraînement à la vapeur d'eau.

On épuise par l'éther les eaux d'entraînement, et, après séchage sur le sulfate de soude, on évapore l'éther qui laisse un résidu huileux, légèrement coloré. Celui-ci constitue la partie du produit de déshydratation non combinable à la semicarbazide; il distille à 232-235° sous 770 mm.

C'est l'*oxyde de diéthylstyrolène* que nous avons caractérisé soit par sa transformation en phényl-3-hexanone-4 sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, soit par sa transformation en phényldiéthylacétaldéhyde par distillation en présence de chlorure de zinc anhydre.

Quant au produit non entraîné (semicarbazone), il est isolé par épuisement à l'éther.

On purifie par deux cristallisations dans l'alcool à 80°; on obtient ainsi des aiguilles fusibles à 181° très solubles dans le benzène bouillant et dans l'alcool méthylique, moins solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — 0gr,1675 de substance ont donné 25cc,6 d'azote sous 762 mm. et à 16°. — Calculé pour $C^{10}H^{19}N^3O$: N 0/0, 18,03. — Trouvé : N 0/0, 18,15.

Hydrolyse de la semicarbazone. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on chauffe à l'ébullition, pendant 3/4 d'heure, 12 gr. de semicarbazone pure, fusible à 181°, avec 100 gr. d'acide sulfurique au 1/4. Les cristaux se liquéfient en une huile incolore; on cesse le chauffage et après refroidissement on épuise à l'éther; l'éther séché et évaporé abandonne un résidu que l'on rectifie dans le vide.

La presque totalité du produit passé entre 119 et 121° sous

14 mm. : c'est l'aldéhyde phényldiéthylacétique, liquide incolore visqueux, à odeur camphrée et dont la densité à 0° est de 0.996.

Action de l'acide oxalique en solution aqueuse à 50 0/0 sur le phényldiéthylglycol. — On opère comme ci-dessus ; on chauffe le phényldiéthylglycol pendant plusieurs heures avec une solution à 50 0/0 d'acide oxalique. En recourant aux mêmes méthodes d'isolement, on parvient à séparer nettement les deux produits de la réaction, l'aldéhyde phényldiéthylacétique et l'oxyde de diéthylstyrolène.

8. Action de la chaleur sur le phényldiéthylglycol.

Dans un petit ballon à distillation, on introduit 15 gr. de phényldiéthylglycol en même temps que quelques fragments de pierre ponce. On chauffe à feu nu.

Dès qu'on a porté le glycol à sa température d'ébullition, on ralentit le chauffage de manière à maintenir une douce ébullition. Il distille alors un mélange d'eau et de produits huileux, qui passent de 226 à 260° ; ceux-ci sont traités comme il a été décrit ci-dessus et on isole l'aldéhyde phényldiéthylacétique ainsi que l'oxyde de diéthylstyrolène.

Nous avons opéré de même sur le phényldiméthylglycol et nous avons pu isoler, à côté de la phényldiméthylacétaldéhyde, l'oxyde de diméthylstyrolène.

II. — Transpositions semipinacolique et semihydrobenzoinique du phényldipropyiglycol.

1. Phényldipropylglycol. Phényl-1-propyl-2-pentanediol-1.2 :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{cases}$$

Préparation. — Ce glycol s'obtient par action du bromure de magnésium propyle sur le phénylglycolate d'éthyle.

Dans un ballon contenant du bromure de magnésium propyle préparé avec 16 gr. de magnésium et 90 gr. de bromure de propyle, on fait tomber par petites portions 40 gr. de phénylglycolate d'éthyle. La réaction est assez vive au début, on la termine par un chauffage d'une demi-heure au bain-marie. On décompose sur la glace en acidulant exactement par l'acide sulfurique dilué. On sépare la couche éthérée et on épuise les eaux-mères à l'éther ; les éthers réunis sont évaporés au bain-marie. On ajoute ensuite une solution alcoolique de potasse et on maintient le mélange au

bain-marie bouillant pendant 2 heures, puis on renverse le réfrigérant et on distille l'alcool le plus complètement possible.

Le résidu est alors additionné d'eau et épuisé par l'éther que l'on sèche et que l'on évapore. Le produit abandonné par l'éther, cristallise au bout d'un temps assez long. Pour l'obtenir pur, on peut le faire cristalliser dans l'alcool éthylique dilué, mais comme il est très soluble, même à froid, dans l'alcool éthylique, on a avantage à employer un mélange de benzène et d'éther de pétrole qui donne de belles aiguilles blanches, très légères et fusibles à 100-101° au bain sulfurique.

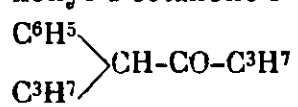
Propriétés. — Le phényldipropylglycol, cristallisé dans l'éther de pétrole, se présente sous forme de fins cristaux aiguillés, cotonneux et très légers, fusibles à 100-101° au bain sulfurique ; il est soluble dans moins d'une partie d'alcool fort et très soluble dans le benzène bouillant; l'alcool à 90° en dissout une assez grande quantité à froid, 10gr,6 0/0. Sa solubilité dans l'eau est très faible : 0gr,05 0/0 à 20°. Ce glycol distille vers 175-180° sous 20 mm. Il peut être distillé à la pression ordinaire sans décomposition même en présence de pierre ponce ; il bout très régulièrement vers 290-300°.

Analyse. — 0gr,2132 de substance ont donné : CO^2, 0gr,5903; H^2O, 0gr,1927. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C 0/0, 75,67; H 0/0, 9,91. — Trouvé : C 0/0, 75,51 H 0/0, 10,11.

Action des acides dilués et concentrés. — L'acide sulfurique concentré transforme le phényldipropylglycol en phényl-4-octanone-5 qui a été identifié par ses constantes et par sa semicarbazone avec une phényl-4-octanone obtenue par voie synthétique non transpositrice. Vis-à-vis des acides dilués, ce glycol est beaucoup plus résistant; nous n'avons obtenu de résultat qu'avec l'acide sulfurique au tiers, et en prolongeant le chauffage pendant plusieurs heures ; dans ces conditions, on obtient, comme avec le phényldiéthylglycol, un mélange de phényldipropylacétaldéhyde (transposition semi-hydrobenzoïnique) et de dipropylacétophénone en très petite quantité.

2. Action de l'acide sulfurique concentré sur le phényldipropylglycol; formation de phényl-4-octanone-5 : transposition semi-pinacolique.

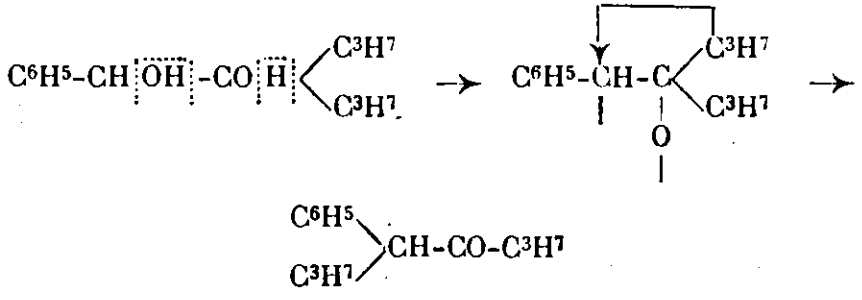
Phényl-4-octanone-5 :



Dans un vase contenant 100 gr. d'acide sulfurique concentré, maintenu à 0° dans la glace, on ajoute peu à peu et en prenant les

précautions indiquées pour le phényldiéthylglycol, 20 gr. de phényldipropylglycol pulvérisé. La coloration est rougeâtre et passe du brun caramel au rouge sang vers la fin de l'opération. Après un contact d'une heure, on termine l'opération comme d'habitude, et l'éther d'épuisement est évaporé ; on recueille une huile qui ne cristallise pas et que l'on purifie par distillation dans le vide.

Sous 30 mm., on recueille 17 gr. de produit passant entre 154 et 157°. Le liquide est très peu coloré, assez fluide, sans odeur bien caractéristique; traité par la semicarbazide, il fournit en 36 heures une semicarbazone bien cristallisée qui, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, fond à 107-108°. Comme on le verra plus loin, c'est la semicarbazone de la phényl-4-octanone-5 ; cette cétone résulte donc d'une transposition semipinacolique qu'on peut schématiser comme suit :



Analyse. — 0gr,1593 de substance ont donné 22cc,2 d'azote sous 749 mm. et à 22°. — Calculé pour $C^{15}H^{22}N^2O$: N 0/0, 16.09. — Trouvé : N 0/0, 16.30.

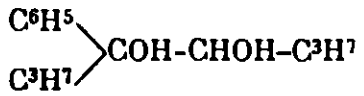
Hydrolyse de la semicarbazone. — On traite 9 gr. de semicarbazone fusible à 107-108° par 80 gr. d'acide sulfurique au quart, à l'ébullition à reflux pendant 3/4 d'heure. L'huile incolore enlevée par l'éther et abandonnée par le solvant est évaporé au bain-marie et rectifiée dans le vide. Presque tout passe entre 140-142° sous 20 mm. C'est un liquide incolore peu odorant, de densité 0,952 à 0°.

Ce produit a été identifié avec la phényl-4-octanone-5 préparée par voie non transpositrice (voir ci-dessous).

3. *Obtention de la phényl-4-octanone-5 par voie non transpositrice.*

Cette cétone a été préparée par déshydratation du phényl-4-octanediol-4.5 obtenu lui-même à partir de la butyroïne comme il est décrit ci-dessous.

Phényl-4-octanediol-4.5 :



On obtient le phényloctanediol par l'action du bromure de magnésiumphényle sur la butyroïne; ce dernier corps a été préparé par la méthode de L. Bouveault et Locquin par l'action du sodium sur le butyrate d'éthyle au sein de l'éther anhydre. Le produit employé distillait entre 86° et 89° sous 20 mm.

Préparation. — Dans un ballon contenant du bromure de magnésiumphényle préparé avec 24 gr. de magnésium et 170 gr. de bromobenzène, on laisse tomber très lentement 36 gr. de butyroïne récemment distillée. La réaction assez vive est terminée par un léger chauffage de 1 heure au bain-marie bouillant.

On décompose le magnésien par la glace et l'acide sulfurique dilué : on sépare la couche éthérée, on épuise soigneusement les eaux mères à l'éther, puis les éthers lavés sont distillés. Ils abandonnent une huile jaunâtre à odeur forte que l'on entraîne à la vapeur d'eau pour enlever le benzène, le bromobenzène et le diphényle.

Le produit non entraîné est repris par l'éther; celui-ci est lavé, séché et évaporé. Le résidu est rectifié dans le vide. Sous 18 mm., on recueille 47 gr. environ de produit passant entre 178° et 179°. Le rendement de cette opération est très nettement supérieur à celui obtenu plus haut avec la propioïne.

Le phényl-4-octanediol-4.5 lorsqu'il vient d'être distillé, se présente sous la forme d'une huile extrêmement visqueuse à peu près incolore et inodore, à saveur légèrement piquante.

Il cristallise à la longue, mais très difficilement. L'addition d'éther de pétrole semble favoriser cette cristallisation. Purifié dans ce dernier solvant, il fond à 59-60°. Il est extrêmement soluble dans les principaux solvants : alcool, éther et benzène, surtout à chaud, et très soluble également à froid dans tous les dissolvants usuels.

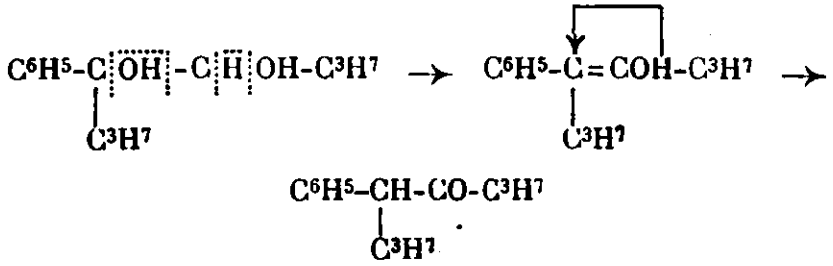
Analyse. — 0gr,1966 de substance ont donné 0gr,5464 CO^2 et 0gr,1778 H^2O. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C 0/0, 75.67; H 0/0, 9.91. — Trouvé : C 0/0, 75.67; H 0/0, 10.12.

Déshydratation du phényl-4-octanediol par l'acide sulfurique concentré. Obtention de la phényl-4-octanone-5. — Suivant la méthode déjà décrite plus haut, on traite le phényloctanediol par

l'acide sulfurique concentré. Nous avons opéré avec le glycol encore liquide. La coloration est la même que celle donnée par son homologue inférieur.

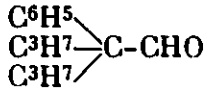
Le produit obtenu est épuisé par l'éther. Le résidu d'évaporation est rectifié dans le vide : une grande partie passe entre 142° et 145° sous 20 mm. et cette portion donne une semicarbazone bien cristallisée. Le résidu est faible.

Nous avons fait agir la semicarbazide sur 2 gr. du produit distillé; au bout de 24 heures, nous avons recueilli environ 2 gr. de semicarbazone bien cristallisée et fusible à 105-106°. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 106-107° et le mélange avec la semicarbazone obtenue à partir du produit de déshydratation du phényldipropylglycol fond également à 106-107°. Ces deux produits de déshydratation sont donc identiques, mais dans le cas du phényl-4-octanediol, la déshydratation a eu lieu sans transposition :



4. *Action à chaud de l'acide sulfurique au tiers sur le phényldipropylglycol. Formation de phényldipropylacétaldéhyde : transposition semihydrobenzoïnique.*

Phényldipropylacétaldéhyde :



On chauffe à reflux pendant 5 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, 30 gr. de phényldipropylglycol pulvérisé avec 100 gr. d'acide sulfurique concentré dilué dans 200 gr. d'eau. Le produit est ensuite épuisé à l'éther. La solution éthérée lavée avec une solution de carbonate de sodium, puis lavée à l'eau est séchée et évaporée au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est une huile jaunâtre que l'on met en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude pendant plusieurs jours. On soumet le tout à un entraînement à la vapeur d'eau.

La partie non entraînée, isolée par épuisement à l'éther, cristallise après évaporation du solvant. On purifie par deux cristallisations successives dans l'alcool et on obtient de fines aiguilles fusibles à 160-161°. La semicarbazone ainsi obtenue est en trop faible quantité pour pouvoir en régénérer le produit initial.

Nous la considérons comme la semicarbazone de la phéayldipropylacétaldéhyde; car, de ses deux isomères, la dipropylacétophénone et la phényl-6-décanone-5, cette dernière seule donne une semicarbazone fusible à 100-101°, tandis que la première ne parait pas en fournir.

Quant à la partie entraînée, elle est épuisée à l'éther et séchée sur du sulfate de Na. On évapore l'éther qui laisse un résidu huileux qui distille à 260-261° sous 765 mm. $d_0 = 0,957$.

Ce produit n'est probablement pas l'oxyde de dipropylstyrolène $C^6H^5\text{-}CH\underset{O}{\rangle}C\langle^{C^3H^7}_{C^3H^7}$, car, il n'est isomérisé ni par le chlorure de zinc, ni par l'acide sulfurique concentré, comme le font ses homologues inférieurs. Ce produit est vraisemblablement la dipropylacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(C^3H^7)^2$, car son homologue, la dibutylacétophénone se comporte comme lui et ne fournit pas de semicarbazone. Nous poursuivons cette étude en essayant de préparer cette cétone par voie synthétique.

III. — Transpositions semipinacolique et semihydrobenzoïnique du phényldibutylglycol.

1. *Phényl-di-n-butylglycol. Phényl-6-butyl-5-hexanediol-5.6* :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\langle^{C^4H^9}_{C^4H^9}$$

Préparation. — Le phényldibutylglycol a été préparé en faisant réagir l'iodure de magnésium butyle sur le phénylglycolate d'éthyle.

Dans un ballon contenant de l'iodure de magnésiumbutyle, préparé avec 12 gr. de magnésium et 95 gr. d'iodure de butyle (4 mol.) on fait tomber par petites portions 22gr,5 de phénylglycolate d'éthyle. La réaction est assez vive au début. On chauffe une heure au bain-marie, puis on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers séchés sont évaporés. Le résidu est recristallisé dans le benzène, puis dans

un mélange de benzène et d'éther de pétrole, il fond alors à 102-103°.

Propriétés. — Le phényldibutylglycol est très soluble dans l'alcool à 90°, presque insoluble dans l'eau. A 20° 0.015 0/0.

Il distille vers 220-230° sous 20 mm.

Il peut être distillé à la pression ordinaire sans décomposition, même en présence de pierre ponce; il bout très régulièrement vers 330-340°.

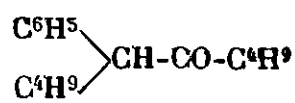
Action de l'acide sulfurique concentré et dilué. — L'acide sulfurique concentré transforme le phényldibutylglycol en un produit fournissant une oxime et une semicarbazone.

Nous n'avons pas cherché à identifier ce produit comme dans les cas précédents, mais par analogie avec les faits déjà observés nous admettons qu'il s'agit de la phényl-6-décanone-5 obtenue par transposition semipinacolique.

L'acide dilué au tiers même après une ébullition prolongée n'attaque pas ce glycol; mais l'acide dilué de moitié, après un chauffage de plusieurs heures, le transforme en un produit huileux non combinable au chlorhydrate de semicarbazide et qui est sans doute la dibutylacétophénone; il ne se forme donc pas l'aldéhyde qui résulte habituellement de la transposition semihydrobenzoïuique.

2. *Action de l'acide sulfurique concentré sur le phényldibutylglycol : formation de phényl-6-décanone-5 : transposition semipinacolique.*

Phényl-6-décanone-5 :

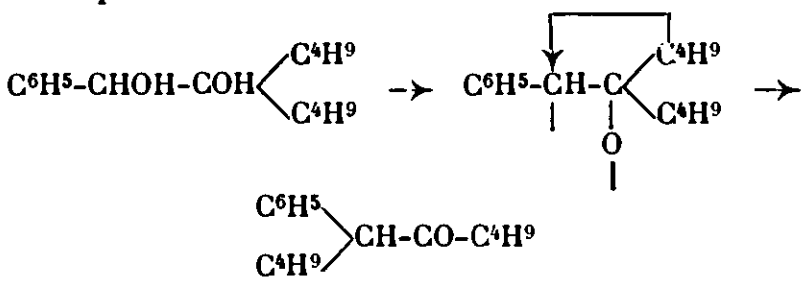


Dans un vase contenant 200 gr. d'acide sulfurique concentré, maintenu à 0° dans la glace, on ajoute peu à peu et en prenant les précautions indiquées pour les homologues inférieurs, 20 gr. de phényldibutylglycol pulvérisé. La coloration d'abord rouge, passe au brun. Après 1 heure de contact, on verse le produit dans l'eau glacée et l'on épuise à l'éther. Les éthers séchés sont évaporés. L'huile résiduelle distille à 165-170° sous 20 mm.

Le rendement est plus faible que pour les homologues inférieurs et le résidu de la distillation plus important.

Le produit ainsi obtenu donne après 36 heures de contact avec la semicarbazide une semicarbazone fusible à 100-101°; par ana-

logie avec les réactions précédentes, nous avons admis que la cétone formée, la phényl-6-décanone-5, résulte d'une transposition semipinacolique suivant le schéma :



Hydrolyse de la semicarbazone fusible à 100-101°. — 10 gr. de cette semicarbazone fusible à 100-101° sont traités par 100 gr. d'acide à 50 0/0 à l'ébullition à reflux pendant 1/2 heure. Le produit isolé par épuisement à l'éther et évaporation du solvant, distille à 285-287° sous 770 mm. Sa densité à 0° est 0,934.

Oxime. — On chauffe à reflux pendant 12 heures une solution alcoolique de 4 gr. de phényl-6-décanone-5 avec une solution hydroalcoolique de 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine légèrement alcalinisée par de la soude. Par refroidissement, l'oxime se sépare en fines aiguilles, qui, après recristallisation dans l'alcool, sont fusibles à 55-56°.

3. *Action à chaud de l'acide sulfurique à 50 0/0 sur le phényldibutylglycol. Formation de dibutylacétophénone.*

30 gr. de phényldibutylglycol sont chauffés à reflux pendant 10 heures avec 190 gr. d'acide sulfurique à 60° B. dilué dans 200 gr. d'eau. Le produit refroidi est épuisé à l'éther. L'huile résiduelle, après évaporation du solvant, est mise en contact avec une solution hydroalcoolique à parties égales de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Après plusieurs jours, on soumet le tout à l'entraînement à la vapeur. La partie non entraînée extrêmement peu abondante est formée d'une résine d'où nous n'avons pu extraire aucun produit cristallisé.

La partie entraînée après épuisement à l'éther et évaporation du solvant distille à 170-176° sous 30 mm. Sa densité à 0° est 0,936.

Ce produit n'est certainement pas l'oxyde de dibutylstyrolène $C^6H^5-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH}-C-(C^4H^9)^2$ car il n'a pu être isomérisé ni par la distillation en présonce de chlorure de zinc anhydre, ni par l'acide sulfurique

concentré. Nous avons vu que c'est là un caractère commun avec le produit de la déshydratation du phényldipropylglycol par les acides dilués. Nous avons pu identifier notre produit avec la dibutylacétophénone; en effet, cette cétone préparée par voie transpositrice, possède les mêmes constantes et ne fournit ni oxime ni semicarbazone.

4. *Dibutylacétophénone. Phényl-1-butyl-2-hexanone-1* :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}C^4H^9\\C^4H^9\end{cases}$$

Cette cétone a été préparée par action du chlorure de dibutylacétyle (éb. 110° sous 20 mm.) sur le benzène en présence de $AlCl^3$.

Elle distille vers 285-290° à la pression ordinaire; sa densité à 0° est 0,935. Elle ne fournit ni semicarbazone ni oxime.

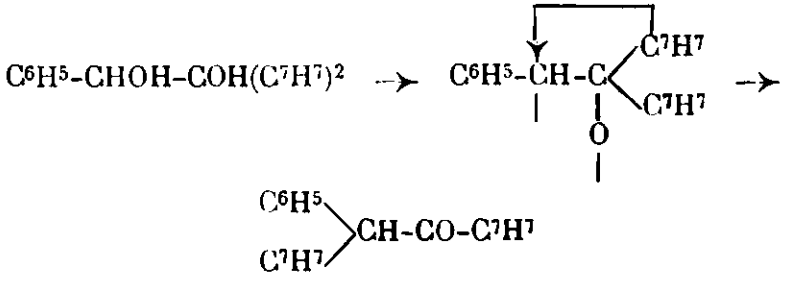
IV. — Transposition semipinacolique du phényldibenzylglycol.

Phényldibenzylglycol. Diphényl-1.3-benzyl-2-propanediol-1.2

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\text{-}(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$$

Ce glycol a déjà été obtenu par M. Orékhoff en faisant agir le chlorure de magnésiumbenzyle sur le phénylglycolate d'éthyle (1). Il fond à 110-111°.

Traité par l'acide concentré, il a donné à M. Orékhoff la triphényl-1.3.4-butanone-2, formée par transposition semipinacolique, d'après le schéma suivant :



L'action de l'acide sulfurique dilué a été étudiée également par M. Orékhoff (communication inédite); l'ébullition du phényldiben-

(1) M. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 113.

zylglycol avec l'acide à 50 0/0 et même au cinquième, a fourni exactement le même produit que l'acide concentré. Il s'ensuit que dans ce glycol l'oxhydryle tertiaire est devenu plus stable que l'oxhydryle secondaire. Nous avons tenu à rechercher s'il en est de même dans la déshydratation de ce glycol par simple distillation à la pression ordinaire; mais il n'y a pas déshydratation; le glycol distille en partie non transformé, en partie décomposé en divers produits parmi lesquels nous avons caractérisé l'aldéhyde benzoïque.

5 gr. de glycol ont été distillés dans un petit ballon à la pression ordinaire. Le distillat qui sent l'odeur de benzaldéhyde a été dissous dans l'alcool chaud; il se dépose, par refroidissement, des cristaux incolores fusibles à 110-111° et identiques au glycol. Les eaux mères mises en contact avec une solution de chlorhydrate semicarbazide et d'acétate de Na ont laissé déposer, après quelques heures, une semicarbazone fusible à 220-221°, que nous avons identifiée avec la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

Il y a eu vraisemblablement scission en benzaldéhyde et dibenzylcarbinol :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(CH^2\text{-}C^6H^5)^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

toutefois, nous n'avons pas cherché à caractériser le carbinol.

V. — Transposition semihydrobenzoïnique de l'anisyldiéthylglycol.

Anisyl-1-éthyl-2-butanediol-1.2 :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

Préparation. — Ce glycol s'obtient par action de l'anisylglycolate d'éthyle sur le bromure de magnésiuméthyle.

A une solution éthérée de bromure de magnésiuméthyle, préparée avec 19gr,2 de magnésium et 97 gr. de bromure d'éthyle (4 mol.), on ajoute peu à peu 42 gr. d'anisylglycolate d'éthyle (1 mol.) dissous dans son volume d'éther. On chauffe la solution 1 h. 1/2 au bain-marie. Puis, on décompose le magnésien par la glace et SO^4H^2 au cinquième. On épuise à l'éther, on sèche les éthers sur du sulfate de soude anhydre, on les évapore. Le résidu

solide dissous dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'éther de pétrole cristallise et fond à 78-79°.

Il est très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau à 20° est 0,26 0/0.

Ce glycol distille à 260-270° en perdant de l'eau; il donne ainsi le même produit de déshydratation que par l'acide sulfurique à 50 0/0.

La constitution de ce produit (semicarbazone F. 131-133°) n'a pas été fixée d'une façon absolue, mais pour des raisons d'analogie, il apparaît être l'aldéhyde anisyldiéthylacétique.

Action de l'acide sulfurique à 50 0/0. Formation probable d'aldéhyde anisyldiéthylacétique. Transposition semihydrobenzoïnique. — On chauffe à reflux pendant 1 h. 1/2, 10 gr. de glycol avec 200 gr. d'acide sulfurique à 50 0/0 (100 gr. d'acide sulfurique à 66° B et 100 gr. d'eau).

Les produits refroidis sont épuisés à l'éther; on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Les éthers sont évaporés et le résidu distillé dans le vide. On recueille 8 gr. d'huile à 165-167° sous 25 mm.

Ce produit donne avec la semicarbazide, une semicarbazone bien cristallisée, fusible à 131-133°.

2. *Action de la chaleur sur l'anisyldiéthylglycol.*

On introduit 5 gr. de glycol dans un petit ballon et on chauffe jusqu'à ébullition. Le glycol se déshydrate et le distillat est formé d'un produit huileux renfermant des gouttelettes d'eau.

Ce produit, séché sur du sulfate de soude, distille à 165-167° sous 25 mm. et donne avec la semicarbazide, une semicarbazone qui fond à 131-133° et qui est identique à celle obtenue ci-dessus.

(Hôpital Boucicaut).

N° 65. — Transposition semipinacolique. II. Aptitudes migratrices des radicaux acycliques dans les transpositions pinacoliques et semipinacoliques; par M. M. TIFFENEAU et Mlle J. LÉVY.

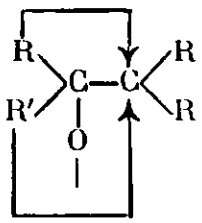
(23.3.1923.)

Les phénomènes de transpositions moléculaires ne se prêtent pas également tous à la détermination des aptitudes migratrices des divers radicaux.

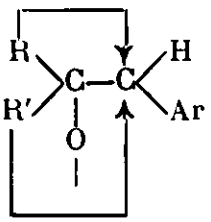
Pour que cette détermination soit possible et pour qu'on puisse

en tirer des conclusions rigoureuses, il est nécessaire que la substance qui donne lieu à la transposition contienne au moins deux radicaux placés dans des conditions structurales identiques et susceptibles l'un et l'autre d'émigrer.

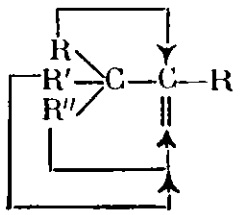
C'est précisément le cas des transpositions pinacoliques et semi-pinacoliques qui possèdent deux radicaux aptes à la migration, et, à plus forte raison, le cas de la transposition rétropinacolique, dans laquelle les radicaux susceptibles d'émigrer sont au nombre de trois.



Transposition pinacolique.

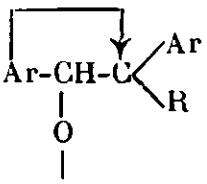


Transposition semi-pinacolique.

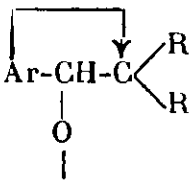


Transposition rétropinacolique.

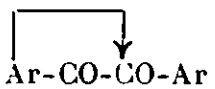
On conçoit, par contre, que lorsqu'il n'existe qu'un seul radical susceptible d'émigrer, comme dans les transpositions hydrobenzoïnique, semi-hydrobenzoïnique, benzilique, etc., cette comparaison n'est plus possible.



Transposition hydrobenzoïnique.



Transposition semi-hydrobenzoïnique.



Transposition benzilique.

C'est surtout dans le groupe des transpositions pinacoliques et semipinacoliques que nous avons entrepris de déterminer les aptitudes migratrices des divers radicaux.

Pour chacune de ces transpositions on connaît déjà quelques faits caractéristiques.

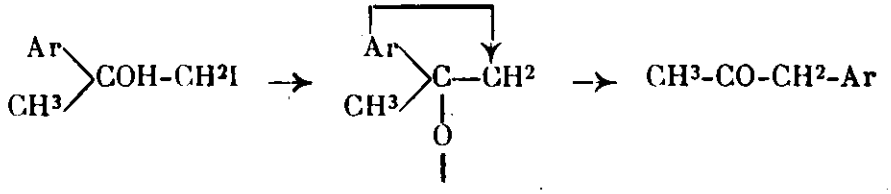
En *série pinacolique*, on sait que les radicaux cycliques émigrent de préférence aux radicaux acycliques (1); quant à ce qui concerne les radicaux cycliques comparés entre eux, on a constaté que le radical paratolyle émigre mieux que le phényle (2), et, de l'étude des benzopinacones halogénées, il ressort que cette aptitude plus

(1) THÖRNER et ZINCKE, *D. ch. G.*, t. 10, p. 1473; TIFFENEAU, *Rev. gén. des Sciences*, 1907, t. 18, p. 589.

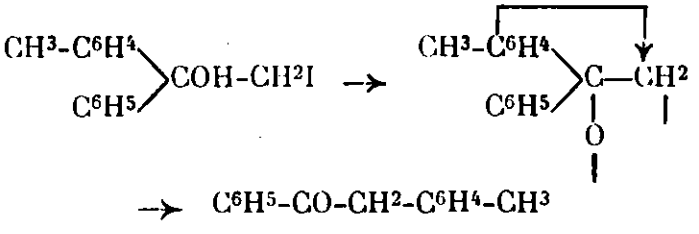
(2) THÖRNER, *D. ch. G.*, t. 9, p. 482 et 1738.

grande ne va pas de pair avec la grandeur moléculaire du radical (1). Enfin, pour ce qui concerne les radicaux acycliques, on n'a comparé jusqu'ici que le méthyle avec l'éthyle et avec le pseudobutyle, et on a constaté que si le méthyle émigre de préférence au pseudobutyle (2), c'est au contraire, comme nous le verrons plus loin, l'éthyle qui, par ses aptitudes migratrices, l'emporte sur le méthyle. Les autres radicaux acycliques (éthyle, etc.) ou mixtes (benzyle) n'ont pas encore été examinés et nous avons précisément entrepris d'étudier comment ils se comportent lorsqu'on les oppose à un méthyle.

En *série semi-pinacolique*, on sait également que les radicaux cycliques émigrent de préférence aux radicaux acycliques (3) :



et que, parmi les cycliques, le paratolyle l'emporte sur le phényle, à l'exclusion même de ce dernier (4) :



Quant aux radicaux acycliques, leur étude comparative n'avait pas encore été entreprise, et nous n'avons pu la tenter que lorsque l'un de nous (5) eût montré que la transposition semipinacolique des alcoylhydrobenzoïnes se produit également avec le phényldiméthylglycol et que nous eûmes généralisé cette réaction (voir le précédent mémoire).

Toutefois, comme ces glycols étaient obtenus par l'action des dérivés organomagnésiens sur l'éther phénylglycolique, les deux

(1) Montagne, *Rec. Tr. chim. Pays-Bas*, t. **26**, p. 253; Montagne et Koopal, *id.*, t. **29**, p. 148; Koopal, *id.*, 1914, t. **34**, p. 115.

(2) Richard, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **21**, p. 391.

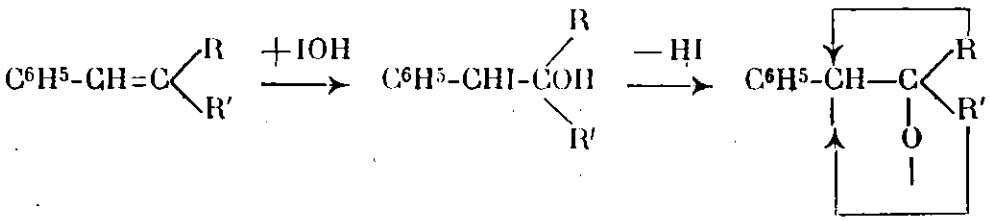
(3) M. Tiffeneau, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 774 ; Ch. Guillaumin, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **7**, p. 421.

(4) M. Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1907, t. **10**, p. 360.

(5) Mlle J. Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 820.

radicaux substitués se trouvaient identiques, si bien que ces glycols ne se prêtaient pas à la solution du problème cherché.

Nous résolûmes alors d'aborder ce problème par l'étude des iodhydrines des glycols dissymétriquement disubstitués. L'un de nous, en collaboration avec M. Orékhoff (1), avait en effet montré que l'iodhydrine du phényldiméthylglycol peut, par perte de HI sous l'influence de la potasse sèche ou du nitrate d'argent, subir la transposition semipinacolique et se transformer en phénylméthylacétone. Comme les carbures dissymétriquement disubstitués, générateurs de ces iodhydrines, sont d'obtention relativement facile, on pouvait espérer pouvoir étudier systématiquement les aptitudes migratrices comparées des divers radicaux :



A cet effet nous avons préparé divers carbures : le méthyléthyl-, le méthylpropyl-, le méthylbenzyl- et l'éthylbenzylstyrolène.

Tous ces carbures ont fixé régulièrement l'acide hypoiodeux en donnant les iodhydrines attendues. Malheureusement, seules les iodhydrines dérivées du méthyléthyl- et du méthylbenzylstyrolène ont donné des produits de transposition cétoniques ; on trouvera cette étude exposée dans les pages suivantes. Par contre les iodhydrines dérivées des deux autres carbures (2), soumises à l'action de la potasse ou du nitrate d'argent, au lieu de perdre HI en se transformant en cétones transposées ou en oxydes d'éthylène, perdent IOH et régénèrent le carbure initial.

Il était donc à prévoir que nous échouerions également en poursuivant l'étude des autres radicaux. Nous avons alors essayé de revenir à l'étude des glycols $C^6H^5.CHOH.C(OH)RR'$ dont on pouvait envisager la préparation par action des dérivés organomagnésiens $R'MgBr$ sur les cétones alcools $C^6H^5.CHOH.CO.R$. Les rendements ne furent pas toujours excellents, mais nous avons pu préparer ainsi quelques glycols dissymétriquement substitués et

(1) M. Tiffeneau et A. Orékhoff, *C. R.*, t. **172**, p. 887 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. 809 1921,.

(2) Ces deux carbures méthylpropylstyrolène (éb. = 212-215°) et éthylbenzylstyrolène (éb. = 185-186° sous 14 mm.) seront décrits dans un autre mémoire en même temps que les glycols correspondants que nous sommes parvenus à préparer par une autre méthode mais dont l'étude n'est pas terminée.

nous poursuivons actuellement cette étude en faisant varier systématiquement R et R'.

Jusqu'à présent nos recherches, dont nous exposons plus loin les résultats expérimentaux, nous ont permis d'opposer au radical méthyle les deux radicaux benzyle et éthyle, et nous avons pu constater que les aptitudes migratrices de ces derniers sont si nettement supérieures que seuls ces radicaux émigrent à l'exclusion du méthyle. Ainsi, les aptitudes migratrices du radical méthyle sont nettement inférieures à celles des autres radicaux acycliques (éthyle) ou arylalcoylés (benzyle) étudiés par nous.

A première vue, on pourrait être tenté de conclure que les aptitudes migratrices des divers radicaux augmentent avec leur poids moléculaire ; mais nous avons déjà vu que Montagne et Koopal ont montré qu'il n'en est rien en série cyclique, et nous savons d'ailleurs, d'une part, que le phényle émigre toujours de préférence au radical butyle et, d'autre part, que le radical pseudobutyle, quoique son carbone soit tertiaire comme celui du phényle, possède des aptitudes migratrices moindres que celle du méthyle (Richard, *loc. cit.*).

Nous ne pouvons pas non plus faire intervenir dans l'interprétation de ce phénomène les valeurs des capacités affinitaires des divers radicaux, telles que la théorie de l'affinité variable (1) nous permet de les apprécier. Déjà l'un de nous (2) avait fait remarquer combien il est paradoxal de voir le phényle, dont la capacité affinitaire est considérable, émigrer plus facilement que les radicaux acycliques dont la capacité affinitaire est toujours faible.

Les nouveaux résultats que nous avons obtenus sont, à cet égard, nettement démonstratifs, puisque de deux radicaux, le phényle et le méthyle, qui possèdent de fortes capacités affinitaires, l'un, le phényle, est celui qui émigre toujours de préférence, tandis que l'autre, le méthyle, possède des aptitudes inférieures à celles des radicaux éthyle et benzyle dont la capacité affinitaire est très faible.

Les faits que nous possédons sont donc insuffisants pour nous permettre d'émettre, pour le moment, d'autres hypothèses capables d'expliquer ces différences d'aptitudes, différences qui, en dernière analyse, ne sont probablement que des différences de vitesse de réactions, conditionnées elles-mêmes par la nature du radical. Nous nous bornons donc à poser les données du problème et à apporter les résultats actuellement acquis.

(1) Orékhoff, La théorie de l'affinité variable et ses applications en chimie organique, *Rev. gén. Sc. pures et appl.*, 1923, p. 264, 292.

(2) M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1918, t. 23, p. 212, 1918.

Nous ferons toutefois remarquer dès maintenant que nos résultats sont entièrement concordants à la fois en série pinacolique et en série semipinacolique; il s'ensuit que les rapprochements que nous avions faits entre ces deux séries en nous basant uniquement sur des données structurales (1) se trouvent complètement confirmés par les phénomènes réactionnels.

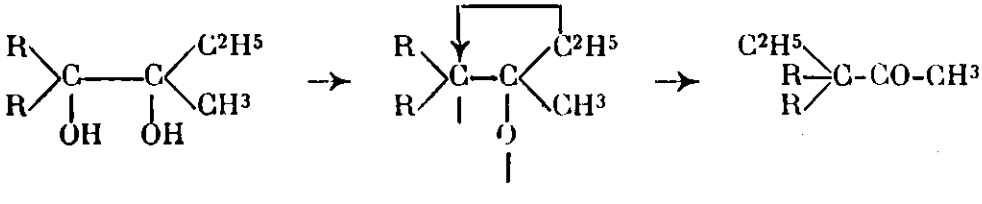
I. — Aptitude migratrice de l'éthyle supérieure à celle du méthyle.

Comme on le verra ci-après, c'est seulement en série pinacolique que l'étude comparative des aptitudes migratrices du méthyle et de l'éthyle a déjà été entreprise; cette étude a montré la grande prédominance migratrice de l'éthyle. Les rapprochements que nous avons faits entre les transpositions pinacolique et semipinacolique nous ont conduits à étudier le même problème en série semipinacolique, et nous avons constaté que la prédominance de l'éthyle est encore plus considérable puisqu'elle devient exclusive. Avant d'exposer ces résultats qui concernent la série semipinacolique nous rappellerons les faits observés par les divers auteurs en série pinacolique.

1° SÉRIE PINACOLIQUE

Dans la série pinacolique les résultats obtenus par les divers auteurs établissent nettement que les aptitudes migratrices de l'éthyle sont supérieures à celles du méthyle.

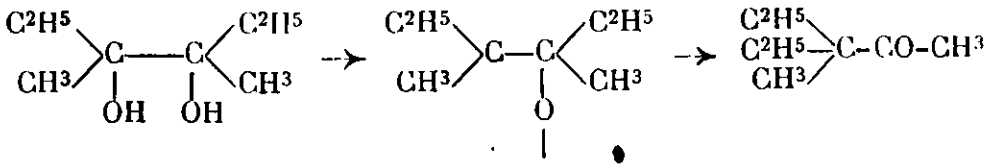
C'est ainsi que les pinacones du type ci-dessous, dans lesquelles R égale soit CH^3 (2), soit C^6H^5 (3), donnent lieu à une migration exclusive de l'éthyle :



Dans ces glycols, on sait que la structure intermédiaire a bien la forme schématisée ci-dessus qui, seule, conduit au produit final obtenu; d'ailleurs la déshydratation s'effectue toujours aux dépens de l'oxhydryle fixé sur le carbone substitué par les radicaux à forte capacité affinitaire, phényle ou méthyle.

(1) M. Tiffeneau, A. Orékhoff, Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 809, 865.
(2) H. Meerwein et Splittegarb, *Liebigs Ann.*, t. **396**, p. 256.
(3) H. Meerwein, *id.*, 1919, t. **419**, p. 156.

C'est également l'éthyle qui émigre de préférence dans le cas du diméthyldiéthylglycol symétrique. B. Nyberg (1) a montré, en effet, que ce glycol fournit, par migration de l'éthyle, la méthyldiéthyl-1.1.1-acétone :



Toutefois il se forme, par migration du méthyle, une petite quantité (un vingtième environ) de la cétone isomère.

En définitive, dans la série pinacolique, la prédominance migratrice de l'éthyle sur le méthyle est absolue, mais elle n'est pas toujours exclusive.

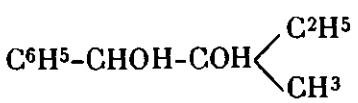
2. SÉRIE SEMI-PINACOLIQUE

Les transpositions en série semipinacolique ont été signalées pour la première fois par M. Orékhoff soit seul (2), soit en collaboration avec l'un de nous (3) ; mais, dans les exemples étudiés alors, on n'avait jamais opposé deux radicaux aliphatiques ou arylaliphatiques différents.

Nous avons réussi, en substituant deux radicaux différents, à établir la prédominance exclusive de la migration de l'éthyle sur le méthyle dans les trois types de dérivés appartenant à cette série : le phénylméthyléthylglycol, l'iodhydrine de ce glycol et l'oxyde d'éthylène correspondant.

a) *Transposition semi-pinacolique du Phénylméthyléthylglycol.*

Phénylméthyléthylglycol. Phényl-1 méthyl-2 butanediol-1.2.



Préparation et propriétés du phénylméthyléthylglycol. — Ce glycol s'obtient par action du bromure de magnésium éthyle sur le phénylacétylcarbinol C^6H^5-CHOH-CO-CH^3 (4) déjà préparé par H. Wren par action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'amide phénylglycolique. Nous avons préparé le phénylacétylcarbinol en faisant agir l'iodure de magésium méthyle sur le nitrile phénylglycolique C^6H^5-CHOH-CN.

(1) B. Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1960.
(2) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. 25, p. 108, 111.
(3) Tiffeneau et Orékhoff, *Ibid.*, t. 29, p. 809.
(4) H. Wren. *Journ. chem. Soc. Lond.*, 1893, t. 95, p. 1583.

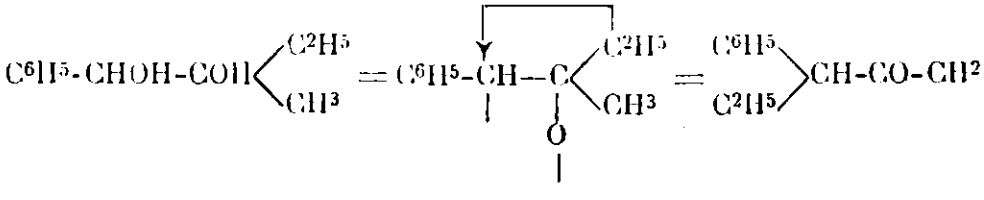
A une solution éthérée d'iodure de magnésium méthyle maintenue à 0° et préparée avec 36 g. de Mg et 213 g. de CH^3I (3 mol.), on ajoute peu à peu 66g,5 du nitrile (1 mol.) dilué dans l'éther. On laisse en contact 24 heures, puis on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de soude, puis évaporés. On distille et le produit qui passe entre 130-132° sous 20 mm. est constitué par le phénylacétylcarbinol. Ce composé réduit la liqueur de Fehling et donne la semicarbazone connue fusible à 194°.

On ajoute peu à peu 6 g. de phénylacétylcarbinol (1 mol.) à une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 2,9 de Mg et 13 g. de C^2H^5Br (3 moléc.). Après avoir chauffé 2 heures au bain-marie, on décompose le produit par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu se prend alors en une masse cristalline. Le produit brut (3 gr.), recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène forme des aiguilles fusibles à 85°. Solubilité dans l'eau à 20° : 0,34 0/0.

Déshydratation par l'acide sulfurique concentré; obtention de phényl-3-pentanone-2 par migration de l'éthyle. — Dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré maintenu à 0°, on fait tomber peu à peu 5 gr. de phényléthylméthylglycol. L'acide se colore en orangé puis en brun. Après avoir laissé en contact une heure, on verse le tout dans l'eau froide. On épuise à l'éther. Les éthers sont évaporés. Le résidu qui contient le produit de la transposition est dissous dans l'alcool et mis en contact avec une solution hydro-alcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Après quelques minutes une abondante cristallisation apparaît. Les cristaux (5 gr.) sont essorés; ils fondent à 189°.

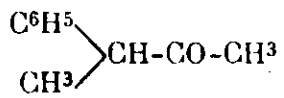
Leur mélange avec la semicarbazone de la cétone $C^6H^5(C^2H^5).CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ préparée synthétiquement (voir ci-dessous) fond à 189-190°. La semicarbazone de la cétone isomère phényl-2-pentanone-3 est nettement différente; elle fond à 136°.

La déshydratation du glycol a donc lieu par migration du groupe éthyle et formation de phényl-3-pentanone-2 suivant le schéma :

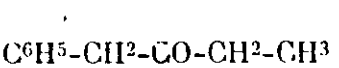


Préparation de la phényl-3-pentanone-2 par voie non transpositrice. — La phényl-3-pentanone-2, qui a servi à l'identification de la cétone décrite ci-dessus et obtenue par déshydratation transpositrice du phénylméthyléthylglycol, a été préparée par éthylation de la phénylacétone par le bromure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

Comme cette éthylation aurait pu, théoriquement, se faire de deux manières, par fixation de l'éthyle soit sur le CH^2, soit sur le CH^3, nous avons tenu à étudier préalablement la marche de l'alcoylation de la phénylacétone en y introduisant un méthyle c'est-à-dire un radical alcoylé conduisant à un produit de constitution sûrement établi; on connaît, en effet, les deux cétones prévues par la théorie :



Phényl-3-butanone-2.
Semi-carbazone F. 172° (1).



Phényl-1-butanone-2.
Semi-carbazone F. 154-155° (2).

En traitant ainsi la phénylacétone par l'éthylate de sodium et l'iodure de méthyle, nous avons pu isoler une cétone dont la semicarbazone fond à 172° que nous avons identifiée avec la semicarbazone de la phényl-3-butanone-2 dont nous possédions un échantillon. L'alcoylation de la phénylacétone se fait donc bien sur le groupe CH^2 voisin du phényle.

Ethylation de la phénylacétone. — Dans une solution d'éthylate de sodium préparée avec 4gr,6 de sodium et 100 cc. d'alcool absolu, on introduit 26gr,8 de phénylacétone et 21 gr. de bromure d'éthyle. On chauffe à reflux au bain-marie pendant deux heures. Le produit cétonique, isolé comme d'habitude, distille à 220-225°; il donne une semicarbazone fusible à 188-189°. Celle-ci mélangée à la semicarbazone de la phényl 3-pentanone-2 préparée antérieurement par l'un de nous (3) à partir de l'iodhydrine dérivée du phényl-2-pentène $C^6H^5(CH^3)C=CH.C^2H^5$, conserve son point de fusion.

(1) Darzens, *C. R.*, t. **141**, p. 766. — Tiffeneau, *Ann. Ch. Phys.* (8), t. **10**, p. 363.

(2) Senderens, *Ann. Ch. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 243-344. Semi-carbazone F. 135°,5. — Tiffeneau, *Ann. Ch. Phys.* (8), t. **10**, p. 339. Semi-carbazone F.146°. Un échantillon d'éthyl benzylcétone Poulenc, préparé par la méthode de M. Senderens, nous a donné, après 2 cristallisations dans l'alcool, une semicarbazone fusible à 154-155°.

(3) M. Tiffeneau, *Ann. chim. Phys.* (8), 1907, t. **10**. p. 364.

Préparation de la phényl-2-pentanone-3, par voie non transpositrice. — La phényl-2-pentanone-3 $C^6H^5(CH^3).CH.CO.C^2H^5$ a été préparée en vue de comparer sa semicarbazone (F : 136°) à celle (F : 189°) de la phényl-3-pentanone-2 obtenue dans la déshydratation du phénylméthyléthylglycol. Cette préparation se fait en deux temps.

1° obtention du phényl-2-pentanol-3.

2° oxydation chromique de cet alcool.

Le phényl-2-pentanol-3 $C^6H^5(CH^3).CH.CHOH.C^2H^5$ est obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'aldéhyde hydratropique.

A une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium préparée avec 3gr,5 de magnésium et 16 grammes de bromure d'éthyle, on ajoute peu à peu 30 grammes d'aldéhyde hydratropique dissous dans l'éther. La solution est chauffée 1 heure au bain-marie puis décomposée à la manière habituelle.

L'alcool secondaire formé distille à 134-137° sous 32 millimètres.

Pour oxyder cet alcool, on en dissout 14 grammes dans 25 cc. d'acide acétique et on additionne peu à peu de 40 cc. de solution acétochromique au dixième. Le dégagement de chaleur est assez vif. Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe 1/4 d'heure à légère ébullition. Le produit de la réaction étendu d'eau, est épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est distillé; on sépare deux fractions : 1° la première fraction passe à 200-215° et est constituée par de l'acétophénone que caractérise sa semicarbazone fusible à 202°; 2° la deuxième fraction distille de 215 à 225° (la majeure partie passe à 225°); elle est traitée par une solution à parties égales de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Une abondante cristallisation apparaît. Après plusieurs cristallisations, on sépare un produit pur fondant à 136° : c'est la semicarbazone de la *phényl-2-pentanone-3* :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}C^2H^5$$

La comparaison directe avec un échantillon de semicarbazone de la phényl-2-pentanone-3, préparée autrefois par l'un de nous à partir de l'iodhydrine du phényl-3-pentène :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}CH^3$$

a montré l'identité des deux produits, et confirmé d'une manière rigoureuse le mécanisme migrateur de la réaction génératrice qui n'avait été établie jusqu'ici que d'après des raisons d'analogie (1).

b) *Transposition semipinacolique de l'iodhydrine du phénylméthyléthylglycol* (2).

Iodhydrine du phénylméthyléthylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}COH\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases}$$

Cette iodhydrine se prépare à partir du méthyléthylstyrolène $C^6H^5\text{-}CH{=}C\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases}$ résultant de la déshydratation du phényl-1-méthyl-2-butanol-2 (3) $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COH\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases}$.

Préparation du phényl-1-méthyl-2-butanol-2. — Cet alcool peut être obtenu par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur la méthyléthylcétone. Mais nous l'avons préparé avec un meilleur rendement à partir du bromure de magnésiuméthyle et de la phénylacétone.

134 gr. de phénylacétone sont ajoutés peu à peu à une solution éthérée de bromure de magnésiuméthyle préparée avec 30 gr. de magnésium et 136 gr. de C^2H^5Br. La solution éthérée est chauffée 2 heures au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué; on épuise à l'éther et on évapore le solvant.

Déshydratation du phénylméthylbutanol. — L'alcool brut est dissous dans 100 cc. d'anhydride acétique auquel on ajoute 10 à 15 gouttes d'acide sulfurique concentré, La solution est chauffée 3 heures au bain-marie. Après refroidissement, elle est versée dans un excès d'eau qui peu à peu décompose l'anhydride acétique. On neutralise et on épuise à l'éther; les éthers son évaporés et le résidu rectifié dans le vide. Le méthyléthylstyrolène ou phényl-1-méthyl-2-butylène-1 distille à 98-100° sous 23 mm. et à 199-200° sous 769 mm. (63 0/0 du rendement théorique); il a pour densité 0,924. Ce produit ne contient pas de carbure isomère à liaison éthylénique en β; chauffé au bain-marie pendant 3 h. en présence

(1) M. Tiffeneau, *Ann. chim. Phys.* (8), 1907, t. 10, p. 364.

(2) La préparation de cette iodhydrine et de son oxyde ainsi que l'étude des réactions transpositrices auxquelles donnent lieu ces composés a été faite en collaboration avec M. M. Bassin, thèse doctorat en Phie (Paris) 1922.

(3) Konowaloff, *Journ. Soc. Chem. russe*, t. 30, p. 228-232.

d'éthylate de sodium, il bout toujours à 200°, conserve la même densité et donne le même nitrosite cristallisé qu'avant le traitement. On est donc bien en présence du méthyléthylstyrolène.

Nitrosite du phényl-1-méthyl-2-butylène-1. — Traité par le nitrite de soude en solution acétique diluée, ce carbure donne un nitrosite bien cristallisé fusible à 129-130 peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans le benzène.

Préparation et propriétés de l'iodhydrine du phénylméthyléthylglycol. — On dissout 73 gr. de carbure dans 200 cc. d'éther saturé d'eau, on ajoute 58 gr. d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé (soit un léger excès), puis peu à peu 128 gr. d'iode pulvérisé. La réaction est lente à s'amorcer, mais, peu à peu, par une agitation prolongée, l'iode se décolore et le liquide s'échauffe nettement. Vers la fin, la réaction est très lente et il reste toujours une certaine quantité d'iode non combiné. On décante la liqueur éthérée, on lave 2 ou 3 fois à l'éther et l'on agite jusqu'à décoloration les solutions éthérées avec 30 cc. de solution de KI à parties égales pour enlever l'excès de mercure et 20 cc. environ de bisulfite. Quand la solution éthérée est décolorée, on décante et on lave plusieurs fois à l'eau pure.

Cette solution éthérée, évaporée à froid dans le vide, laisse un résidu jaunâtre et épais qui s'altère rapidement à l'air en prenant une teinte brune; c'est l'iodhydrine du phénylméthylglycol.

Action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du phénylméthyléthylglycol. — L'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du phénylméthylglycol permet d'isoler un produit cétonique formant une semicarbazone cristallisée (F. 189°) facilement identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la phényl-3-pentanone-2. $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH\text{-}CO\text{-}CH^3$.

La solution éthérée d'iodhydrine obtenue ci-dessus à partir de 73 gr. de carbure est introduite peu à peu en agitant fortement dans une solution à parties égales de 170 gr. de NO^3Ag (2 molécules pour 1 molécule d'iodhydrine). La réaction est vive, il se forme immédiatement un abondant dépôt d'iodonitrate d'argent. Après avoir laissé en contact 12 heures, on décante, on lave le précipité à l'éther et on agite les solutions éthérées avec 50 cc. d'une solution de NO^3Ag pour s'assurer que la transformation est complète. La solution éthérée est de nouveau décantée, lavée à l'eau, puis évaporée dans le vide à la température ordinaire. Le résidu huileux est additionné d'une solution concentrée de CO^3Na^2 et entraîné à la vapeur d'eau. On obtient ainsi deux sortes de

produits, les uns volatils qui surnagent l'eau entraînée; les autres non volatils, qui restent dans le ballon. L'étude de ces derniers n'ayant donné aucun composé défini nous ne nous occuperons ici que des produits volatils. L'huile entraînée est épuisée à l'éther; on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est fractionné sous 25 mm.; on sépare 3 portions : *a*) 95-105 (cabure régénéré); *b*) 105-125; *c*) 130-140.

La première portion donne avec le chlorhydrate de semicarbazide une légère combinaison qui fond à 226° et qui a été identifiée avec la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

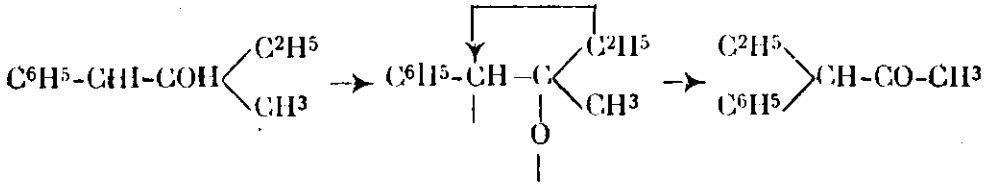
Les deux autres portions donnent dans les mêmes conditions une semicarbazone plus abondante.

Après les avoir laissées quelques jours en contact avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution hydroalcoolique, on essore la semicarbazone formée. Par des cristallisations successives, on arrive à séparer la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque qui fond à 226-237° et une semicarbazone fusible à 189°. Cette dernière est identique à la semicarbazone de la phényl-3-pentanone-2 $C^6H^5(C^2H^3)CH-CO-CH^3$ décrite ci-dessus.

Les eaux-mères alcooliques de la semicarbazone sont entraînées à la vapeur d'eau; l'huile entraînée est épuisée à l'éther, puis distillée, après avoir chassé l'éther. On sépare 2 portions 205°-210° et 210-225° avec point fixe vers 210°.

La première portion semble être constituée par l'oxyde de méthyléthylstyrolène dont elle a tous les caractères.

Action de la potasse sèche sur l'iodhydrine du phénylméthyléthylglycol. — Quand on soumet l'iodhydrine du phénylméthyléthylglycol à l'action de la potasse sèche on obtient trois réactions différentes : il y a régénération du carbure initial, le méthyléthylstyrolène, formation d'oxyde d'éthylène correspondant et enfin transposition moléculaire analogue à celle que produit le nitrate d'argent :



L'un de nous en collaboration avec M. Orékhoff (1) a, pour la première fois observé ce fait avec l'iodhydrine du phényldiméthyl-

(1) M. Tiffeneau et Orékhoff, *C. R. Ac. Sc.*, t. 172, p. 387; *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 19, p. 809.

glycol; c'est donc une réaction générale. On opére comme suit. La solution éthérée obtenue plus haut en fixant l'acide hypoïodeux sur 73 gr. de méthyléthylstyrolène est séchée sur du chlorure de calcium, pendant 3 heures. A la solution sèche, on ajoute peu à peu, en agitant et en refroidissant 100 gr. de potasse caustique finement pulvérisée (4 fois la quantité théorique). Quand toute la potasse est ajoutée, on laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. La liqueur prend une teinte jaune foncé. On filtre et on lave plusieurs fois le résidu à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à l'eau, séchées sur SO^4Na^2 anhydre, l'éther est évaporé et le résidu huileux est distillé sous 20 mm.

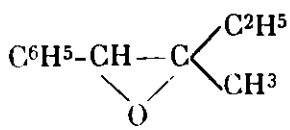
On sépare deux portions. Le produit passant entre 100-105° est constitué par du carbure régénéré. La portion 105-130° est formée par un mélange de phényl-3-pentanone-2 $C^6H^5(C^2H^5)$-CH-CO-CH^3 et d'oxyde de méthyléthylstyrolène.

Cette portion est traitée par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. On essore la semicarbazone qui se dépose. Les cristaux fondent à 189° et ont été identifiés avec la semicarbazone de la phényl-3-pentanone-2 décrite plus haut.

La liqueur filtrée est entraînée à la vapeur d'eau; le produit entraîné, épuisé à l'éther, séché sur du sulfate de soude anhydre distille à 205-207°. C'est l'oxyde de méthyléthylstyrolène.

c) *Transposition semipinacolique de l'oxyde de méthyléthylstyrolène.*

Oxyde de méthyléthylstyrolène.

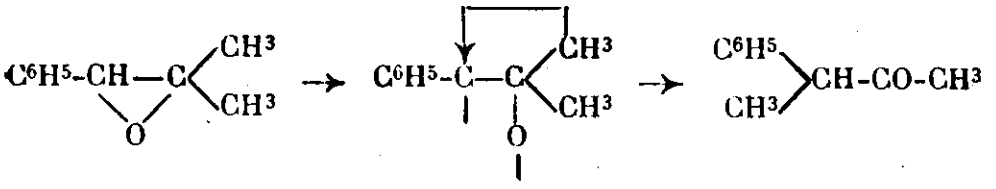


L'oxyde de méthyléthylstyrolène préparé comme il est indiqué ci-dessus, est un liquide légèrement coloré, d'odeur assez forte. Il peut être distillé sans décomposition à la pression ordinaire et ne réagit pas avec la semicarbazide. Il bout à 205-207° sous 760 mm. Sa densité est 0,933 à 0°.

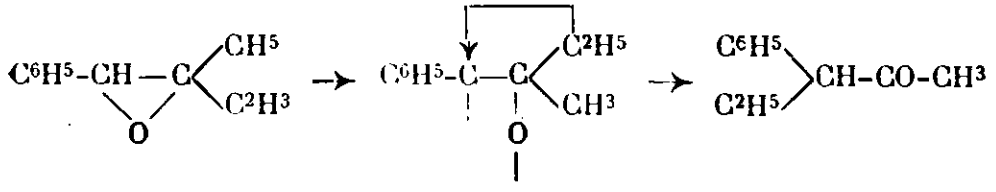
On sait (1) que l'homologue inférieur l'oxyde de diméthylstyro-

(1) Mlle J. Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 865.

lène s'isomérise sous l'action de l'acide sulfurique concentré en phényl-2-butanone par migration méthylique :



Nous avons constaté que, dans les mêmes conditions, l'oxyde de méthyléthylstyrolène donne naissance, par ouverture du pont d'oxygène et migration éthylique, à la phényl-3-pentanone-2 :



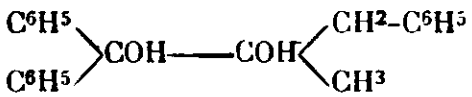
Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B. sur l'oxyde du méthyléthylstyrolène. — 5 grammes d'oxyde de méthyléthylstyrolène sont introduits peu à peu dans 100 cc. d'acide sulfurique à 66°, maintenu à 0°. L'acide s'échauffe fortement et prend une coloration jaune orangé. Après 1 heure de contact, la solution est versée dans l'eau, épuisée à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le résidu est traité par 4 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 4 grammes d'acétate de soude en solution hydroalcoolique. Après quelques heures de contact une abondante cristallisation apparaît. Ce produit cristallisé dans l'alcool fond à 189° et a été identifié avec la semicarbazone de la phényl-3-pentanone-2.

II. Aptitude migratrice du benzyle supérieure à celle du méthyle.

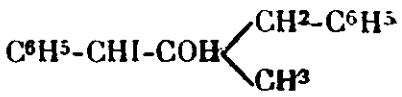
Les aptitudes migratrices des radicaux benzyle et méthyle n'ont pas encore été jusqu'ici comparées entre elles sauf en série rétropinacolique. Dans cette série, il résulte des travaux de Mlle Apolit (1), que ces aptitudes sont sensiblement égales. Nos recherches ont été effectuées à la fois en série pinacolique et semipinacolique. Dans la première série nous avons étudié la transposition par déshydratation d'une pinacone, le diphénylbenzylméthylglycol,

(1) Mlle Apolit, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1493.

tandis qu'en série semipinacolique nous avons examiné la transposition, par départ d'acide iodhydrique, de l'iodhydrine du phényl-benzylméthylglycol.



Diphénylbenzylméthylglycol.



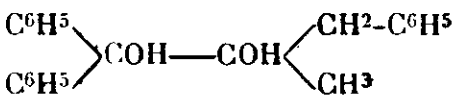
Iodhydrine du phénylbenzyl-méthylglycol.

Dans les deux cas, nous avons constaté la transposition exclusive du radical benzyle qui l'emporte ainsi très nettement par ses aptitudes migratrices sur le radical méthyle.

1° Série pinacolique.

Transposition pinacolique du diphénylbenzylpropanediol.

Diphényl-1.1-benzyl-2-propanediol-1.2.



Préparation et propriétés du diphénylbenzylpropanediol. — Cette pinacone a été préparée par action du bromure de magnésium-phényle sur l'éther éthylique de l'acide méthylbenzylglycolique $C^6H^5CH^2(CH^3)COH.CO^2H$.

Cet acide fusible à 95-97° s'obtient par hydrolyse de la cyanhydrine $C^6H^5CH^2(CH^3)C(OH)CN$ préparée elle-même par action d'une solution à 30 0/0 de cyanure de sodium sur la combinaison bisulfitique de la phénylacétone.

L'acide méthylbenzylglycolique a été éthérifié par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique; l'éther obtenu distille à 160-161° sous 30 mm.

25 gr. de méthylbenzylglycolate d'éthyle en solution dans l'éther (1 moléc.) sont ajoutés peu à peu à une solution éthérée de bromure de magnésiumphényle (4 moléc.) préparée avec 11gr,6 de Mg et 75 gr. de C^6H^5Br. Lorsque tout l'éther a été ajouté, on chauffe 1 h. 1/2 au B.-M, puis on décompose le tout par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers sont évaporés et le résidu est entraîné à la vapeur d'eau pour séparer les produits volatils (bromure de phényle et diphényle); la pinacone reste dans le liquide soumis à l'entraînement. Ce liquide est épuisé à l'éther.

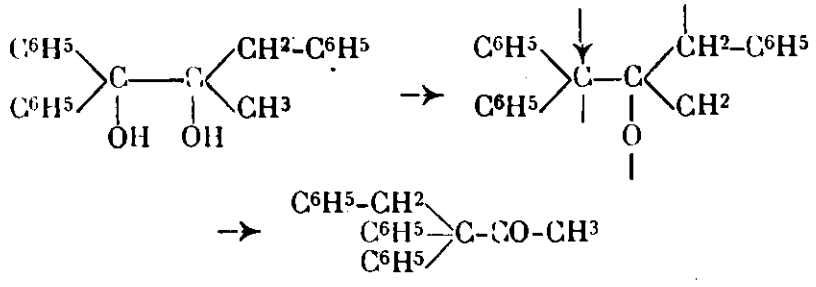
Les éthers séchés sont évaporés. L'huile résiduelle cristallise après quelques jours et fournit des cristaux très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther de pétrole qui, purifiés, fondent à 81-82°. Le rendement en produit brut est de 27 gr. soit environ 57 0/0.

La pinacone ainsi obtenue est insoluble dans l'eau. Chauffée plusieurs heures avec de l'acide sulfurique au cinquième, elle reste inaltérée. Par contre, l'acide concentré à froid la transforme en triphényl-1.2.2-butanone-3 par migration du benzyle.

Action de l'acide sulfurique concentré; transposition avec migration du benzyle. — On ajoute peu à peu 10 gr. de pinacone finement pulvérisée à 150 cc. d'acide sulfurique à 66° B maintenu à 0°. L'acide se colore d'abord en orangé puis devient bientôt brun. Le produit ne se dissout pas dans l'acide, mais devient pâteux et résineux.

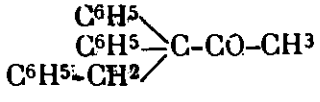
Après une heure de contact on verse le tout dans 1 litre d'eau glacée. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés. Après traitement à froid par l'éther de pétrole le résidu d'abord huileux cristallise peu à peu. On obtient alors 8 gr. de produit brut; celui-ci purifié par une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole fond à 66°. Ce produit a été identifié avec la triphényl-1.2.2-butanone préparée, comme il est indiqué ci-dessous, par une réaction non transpositrice.

La réaction peut donc s'écrire :



Il y a donc eu seulement migration du benzyle et nous pouvons conclure que la prédominance migratrice de ce radical vis-à-vis du méthyle est exclusive.

Triphényl-1.2.2-butanone-3.



Préparation de la triphénylbutanone par réaction non transpositrice. — Cette cétone a été préparée par benzylation de la

diphényl-1.1-propanone-2 $CH^3.CO.CH(C^6H^5)^2$ obtenue elle-même (1) par déshydratation du diphénylpropanediol-1.2 $CH^3.CHOH.COH(C^6H^5)^2$.

La benzylation de la diphényl-1.1-propanone-2 s'obtient de la façon suivante : On prépare une solution alcoolique d'éthylate de Na avec 1gr,9 de Na et 30 gr. d'alcool absolu. Quand tout le sodium a disparu on ajoute 18 gr. de diphényl-1.1-propanone-2, puis 11 gr. de chlorure de benzyle et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à réaction neutre au tournesol. L'alcool est distillé et le résidu épuisé à l'éther. Après évaporation du solvant, on reprend le résidu par l'éther de pétrole, il se dépose alors des cristaux fusibles à 64° qui constituent la triphényl-1.2.2-butanone-3; on l'a identifiée avec la cétone obtenue ci-dessus par transposition. Un mélange des deux produits n'accuse aucun abaissement du point de fusion (64°). La triphényl-1.2.2-butanone-3 ne se combine ni au chlorhydrate d'hydroxylamine, ni au chlorhydrate de semicarbazide.

2° Série semipinacolique.

Transposition semipinacolique de l'iodhydrine du phénylbenzylméthylglycol.

Iodhydrine du phénylbenzylméthylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}COH\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\ \cdot\\ CH^3\end{matrix}\right.$$

Cette iodhydrine a été obtenue par fixation de l'acide hypoiodeux sur le benzylméthylstyrolène préparé lui-même par déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant, le diphényl-1.3-méthyl-2-propanol $(C^6H^5.CH^2)^2C(OH)(CH^3)$ résultant de l'action du chlorure de magnésium benzyle sur l'acétate d'éthyle.

Afin de séparer le dibenzyle formé dans la réaction, on entraîne le produit brut à la vapeur d'eau. La partie non entraînée est épuisée à l'éther; on sèche, évapore et distille dans le vide. L'alcool distille à 194-199° sous 20 mm.; il a une faible odeur de rose. Le rendement varie entre 40 et 50 0/0.

Le carbure est obtenu en traitant l'alcool tertiaire soit par le chlorure d'acétyle, soit par l'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Il distille vers 180-183° sous

(1) Stœrmer, *B. ch. G.*, t. 30, p. 2302; Tiffeneau, *C. R.*, t. 143, p. 127.

25 mm. ($d_0 = 1.039$). C'est un liquide incolore, à odeur de rose; il fixe la quantité théorique de brome. Par action du nitrile de soude en liqueur hydroacétique, il donne un nitrosite cristallisé, très altérable, fusible à 122-123° (bain de mercure).

Nous avons attribué à ce carbure la structure suivante $C^6H^5.CH=C(CH^3).CH^2.C^6H^5$ mais la déshydratation du diphénylméthylpropanol aurait pu théoriquement donner également naissance au carbure $(C^6H^5CH^2)^2.C=CH^2$. La formation de diphényl-3.4-butane-2 dans l'action de NO^3Ag ou de KOH sur l'iodhydrine dérivée de ce carbure exclut cette dernière formule car l'iodhydrine correspondante aurait donné la diphényl-1.4-butanone-2 $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.CH^2C^6H^5$.

Préparation de l'iodhydrine. — On dissout 41gr,6 de carbure dans 100 cc. d'éther saturé d'eau. On ajoute 22 gr. d'oxyde jaune de mercure, et, peu à peu, 50 gr. d'iode finement pulvérisé. La réaction est lente. Une fois amorcé, le liquide s'échauffe. Quand tout l'iode a été introduit, on décante la solution éthérée. On lave à l'éther le biiodure formé; on agite alors les solutions éthérées d'abord avec du bisulfite, jusqu'à complète décoloration, puis avec une solution concentrée de KI, pour enlever l'excès de biiodure de mercure.

Si l'on évapore la solution éthérée après dessiccation sur du sulfate de soude, on obtient l'iodhydrine sous forme d'une huile jaunâtre qui s'altère rapidement à l'air.

Action du nitrate d'argent : formation de diphénylpentanone par migration de l'éthyle. — A la solution éthérée d'iodhydrine obtenue comme il vient d'être dit, on ajoute une solution à parties égales de 68 gr. de nitrate d'argent (2 molécules pour 1 molécule d'iodhydrine). Il se fait immédiatement un abondant précipité d'iodonitrate d'argent. Après avoir laissé plusieurs heures en contact et s'être assuré, par une nouvelle agitation de la solution éthérée avec un petit volume de solution saturée de nitrate d'argent, que la réaction est terminée, on lave ces solutions éthérées à l'eau et l'on évapore les éthers dans le vide. On additionne alors le résidu huileux d'une solution concentrée de CO^3Na^2 et l'on entraîne à la vapeur d'eau.

L'huile entraînée est séparée, séchée, puis distillée dans le vide.

On sépare 2 portions. La première (éb. = 55-75° sous 25 mm.) se combine au bisulfite. Elle est constituée par de l'aldéhyde benzoïque.

La seconde portion (éb. = 185-195° sous 25 mm.) est laissée plusieurs jours en contact avec le chlorhydrate de semicarbazide

et l'acétate de soude en liqueur hydroalcoolique. On essore alors la semicarbazone formée. Ce produit purifié par cristallisation dans l'alcool donne des aiguilles fusibles à 143-144°, identiques à la semicarbazone de la diphényl-3 4-butanone $C^6H^5.CH^2.CH(C^6H^5).CO.CH^3$ décrite plus loin.

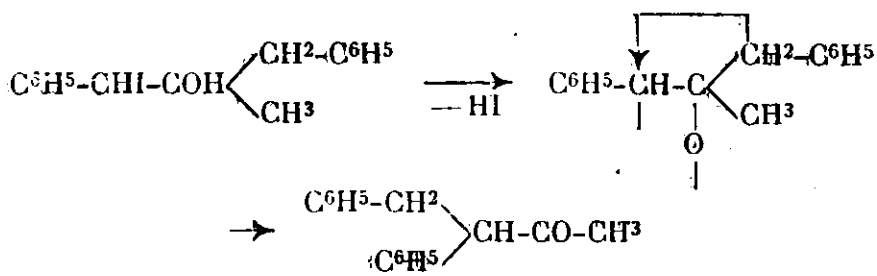
Les eaux-mères alcooliques de la semicarbazone sont entraînées à la vapeur d'eau. L'huile volatile est isolée. Elle distille à 188-189° sous 25 mm. de pression et elle est constituée par du carbure régénéré (nitrosite F. 122-123°) qui fixe la quantité théorique de brome.

Action de la potasse sèche sur l'iodhydrine du phénylméthylbenzylglycol. Formation de diphénylpentanone par migration benzylique. — On transforme 44gr,26 de méthylbenzylstyrolène en iodhydrine, en opérant comme il a été indiqué plus haut.

La solution éthérée bien séchée est additionnée peu à peu, en agitant énergiquement et en refroidissant lorsque la température s'élève, de 50 gr. environ de potasse sèche finement pulvérisée.

On laisse plusieurs jours en contact. Puis on filtre et on lave les éthers à l'eau. Les éthers séchés sont évaporés. Le produit huileux distille à 190-200° sous 30 mm., il est constitué par le carbure initial régénéré (nitrosite F. 122-123°) et par de la diphényl-3.4-butanone identifiée par sa semicarbazone (F. 143-144°).

La transformation de l'iodhydrine sur la potasse sèche a donc eu lieu, comme par le nitrate d'argent, avec formation de diphényl-3.4-butanone-2 constituant le seul produit de transposition.



Le radical benzyle a donc seul émigré, ce qui démontre la prédominance migratrice exclusive de ce radical vis-à-vis du méthyle.

Préparation de la diphényl-3.4-butanone-2 par voie non transpositrice. — La diphényl-3.4-butanone-2 a déjà été décrite par Goldschmiedt et Krezmar (1) qui l'obtinrent en condensant la phénylacétone avec l'aldéhyde benzoïque, puis en réduisant le produit de condensation. Cette cétone fournit une oxime fusible à 134°.

Quant à la diphényl-1.3-butanone-2, qui aurait également pu se

(1) Goldschmiedt et Krezmar, *Mon.*, t. 22, p. 461.

former dans les réactions transpositrices que nous avons étudiées, elle a été préparée par Opolsky (1), en méthylant la dibenzylcétone $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$. Comme cette diphénylbutanone fournit une oxime fusible à 186°, c'est-à-dire à un point très voisin de celui de l'oxime précédente, nous ne pouvions songer à identifier notre cétone par le point de fusion de son oxime. Aussi avons-nous dû préparer la diphényl-3.4-butanone-2 par voie non transpositrice; nous y sommes parvenus en benzylant la phénylacétone; nous avions préalablement constaté que l'alcoylation de la phénylacétone a toujours lieu sur le carbone secondaire et non sur le carbone primaire.

On prépare une solution alcoolique d'éthylate de sodium, en ajoutant peu à peu $4^{gr},6$ de Na à 100 cc. d'alcool absolu. Quand tout le sodium est dissous, on ajoute $26^{gr},8$ de phénylacétone et $24^{gr},9$ de chlorure de benzyle et l'on chauffe au bain-marie environ 2 heures, jusqu'à réaction neutre. On chasse alors l'alcool par distillation. On épuise le résidu à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. L'huile résiduelle distille à 188-189° sous 20 mm. On obtient ainsi 27 gr. de produit qui cristallise par refroidissement et fond à 32-33°.

Ce produit traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude fournit une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool fond à 143-144°. Cette semicarbazone est identique à celle décrite ci-dessus et obtenue à partir de l'iodhydrine du phénylbenzylméthylglycol. Un mélange des deux produits fond au même point.

En chauffant la diphényl-3.4-butanone-2 dissoute dans l'alcool avec une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine légèrement alcalinisée on obtient une oxime qui fond à 134-135°, c'est-à-dire au même point que l'oxime de la diphénylpentanone de Goldschmiedt.

(Hôpital Boucicaut.)

N° 66. — Indine et isoindigo;
par MM. O. DORNIER et Jh. MARTINET

(19.5.1922)

Pour la première fois au cours d'un Congrès tenu au Havre, M. André Meyer (A. Meyer, Association française pour l'avance-

(1) Opolsky, *Bull. de l'Académie de Cracovie*, 1900, p. 2; *Chem. Centr.*, 1900, II, p. 476.

ment des sciences. Congrès du Havre. Séance du 29 juillet 1914, *C. R.*, 1915, p. 90), émit verbalement l'hypothèse que l'indine de Laurent était identique à l'isoindigo préparé en 1909 par MM. Wahl et P. Bagard (*C. R.*, t. **148**, p. 716; *Bull. Soc. chim. France*, 4e série, t. **5**, p. 1039). Deux ans plus tard, M. Lefebvre, en comparant les conditions de formation de l'indine et de l'isoindigo arrive aux mêmes conclusions (L. Lefebvre, *Bull. Soc. chim. France*, 4e série, t. **19**, p. **111**; 1916). Afin de mettre en évidence les diverses hypothèses émises au sujet de la composition de ces produits, nous allons exposer brièvement et dans l'ordre chronologique les expériences qui s'y rapportent.

I. *Travaux d'Erdmann et de Laurent.*

En 1840, Erdmann en soumettant la chlorisathyde $C^{16}H^{10}N^2O^4Cl^2$ à une température de 200° obtint une poudre violet pâle à laquelle il donne le nom de chlorindine et attribue la formule $C^{16}H^{10}N^2O^2Cl^2$ (Erdmann, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **3**, p. 367) (*J. prakt. Chem.*, t. **24**, p. 1).

Presque simultanément, dans un mémoire publié aux *Annales*, Laurent décrivait l'indine elle-même : poudre rose foncé, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther. Soluble en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Traitée par la potasse elle se dissout en donnant une liqueur noir brun qui, chauffée, abandonne par refroidissement et repos des cristaux incolores (A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **3**, p. 471; *J. f. prakt. Chem.*, t. **25**, p. 430).

Laurent obtenait l'indine par les procédés suivants :

1° Action de la potasse ou de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de disulfisathyde;

2° Action de la potasse sur la monosulfisathyde;

3° Action de la potasse sur l'isathyde;

4° Action de la chaleur sur l'isathyde.

Ses nombres d'analyse le conduisent de même que Erdmann à donner à l'indine la formule $C^{16}H^{12}N^2O^2$ et à la considérer comme un isomère de l'indigo blanc :

Dosages de Laurent (1840).

	Calculé pour $C^{16}H^{12}N^2O^2$.	Trouvé.		
C 0/0.....	72.64	72.00	71.55	71.20
H 0/0.....	4.68	4.50	4.65	4.70
N 0/0.....	10.70	10.70	11.00	11.00

Dans un travail publié huit ans plus tard, Laurent corrige cette formule et la transforme en $C^{16}H^{10}O^2N^2$ quoique ses nouvelles analyses ne confirment pas cette composition, mais il attribue l'écart obtenu dans ces derniers dosages à une souillure de l'indine par de l'hydrindine, souillure qui se formerait par l'action de la potasse sur l'indine et dont on ne pourrait la débarrasser (A. Laurent, *C. R.*, 5e année, 1849, p. 193 et 196; *J. f. prakt. Chem.*, t. 47, p. 161).

Dosages de Laurent (1849).

	Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2N^2$.	Trouvé.	
C 0/0.....	73.3	72.09	71.8
H 0/0.....	3.8	3.88	4.2

II. *Travaux de Knopp.*

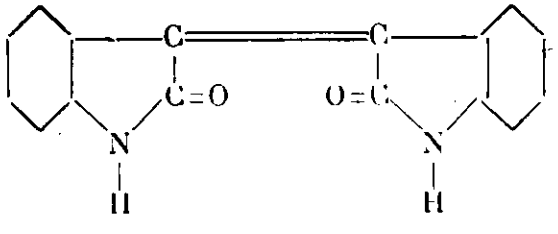
En 1865, Knopp obtint par déshydratation du dioxindol par la glycérine ou le chlorure de zinc, un corps qu'il regarde comme un isomère de l'indigo bleu et auquel il donne le nom d'α-indine. Ses nombres d'analyse concordent avec cette théorie (Knopp, *J. f. prakt. Chem.*, t. 97, p. 65; *Bull. Soc. Chim. France*, t. 6, p. 650, 1866).

Il critique les corrections de Laurent, reprend le travail et arrive à cette conclusion que le produit obtenu par ce dernier auteur, et qu'il appelle β-indine possède bien une formule en H^{12}, isomère de celle de l'indigo blanc. A l'appui de cette manière de voir, Knopp cite encore les nombres trouvés par Erdmann dans les analyses de la chlorindine (*loc. cit.*) et un travail de List qui donne au sel de potasse de l'indine la formule $C^{16}H^{11}KN^2O^2$ (List, *Limpricht Lehrbuch*, p. 984).

On voit que les auteurs précités attribuent des formules différentes à l'indine α et à l'indine β.

III. *Travaux de Wahl et Bagard (loc. cit.).*

C'est seulement en 1909 que MM. Wahl et Bagard ont réalisé la synthèse de l'isoindigo par condensation de l'oxindol et de l'isatine et lui ont donné la constitution suivante :



M. Lefebvre a admis la possibilité de l'identité de ce corps avec l'indine de Laurent. Dans le but de confirmer cette hypothèse par un examen comparatif de ces différents composés, nous avons isolé :

1° *L'indine de Laurent* (β-indine de Knopp). La méthode employée a été celle indiquée par l'auteur dans les *Annales* : action de la potasse alcoolique sur la disulfisathyde (1).

La poudre rose foncé obtenue a été lavée abondamment à l'eau, à l'alcool, puis enfin au sulfure de carbone chaud. Ce dernier lavage élimine la totalité du soufre apporté par la disulfisathyde impure.

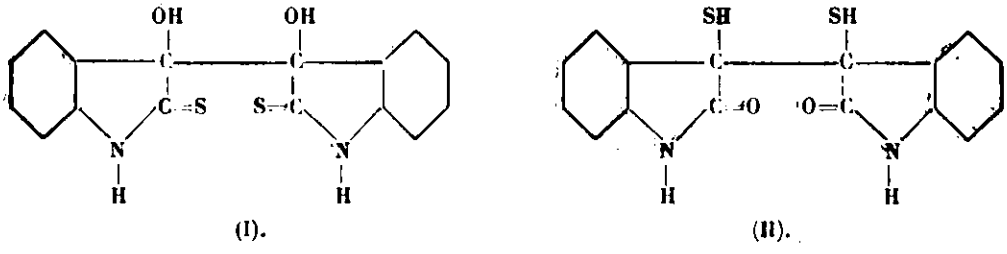
Cette poudre est peu soluble dans l'alcool méthylique froid (2 gr. par litre environ). A chaud elle est plus soluble et une solution bouillante laisse déposer par refroidissement de longs prismes rouges rubis. Ces cristaux qui présentent fréquemment des mâcles à 60° semblent appartenir au système orthorhombique. Le produit est plus soluble dans la pyridine et il est facile d'obtenir des cristaux par refroidissement d'une solution pyridino-alcoolique saturée à chaud. Quoique plus courts ils sont semblables aux précédents;

2° *L'α-indine de Knopp.* — Par suite du peu de précisions données dans son mémoire, nous n'avons pu que difficilement répéter les expériences de Knopp. Cependant nous sommes arrivés à préparer, bien qu'en faible quantité, un produit brun rouge semblable à l'α-indine.

Le dioxindol employé — F. 167-169° — a été préparé par réduction de l'isatine par l'hydrosulfite de soude.

1 gr. de dioxindol est chauffé à l'ébullition avec 30 cc. de glycérine pure à 30° B. Dès que la teinte de la solution devient brun

(1) La disulfisathyde $C^{16}H^{10}N^2O^2S^2$ a été obtenue par action réductrice de



l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique bouillante d'isatine. M. Lefèvre (*loc. cit.*) lui assigne la constitution (I), mais nous lui préférons une formule de dimercaptan qui explique mieux sa transformation en indine par action de la potasse alcoolique (II).

rouge foncé et que l'on commence à voir une pellicule à la surface du liquide, on arrête le feu et on laisse refroidir sans trop agiter; le précipité augmente peu à peu et si l'on ajoute à la masse visqueuse 150 cc. d'eau acidulée par 10 gr. d'acide chlorhydrique, il précipite une poudre brune que l'on essore et lave à l'eau. Cette poudre traitée par la potasse aqueuse donne une solution brun noir qui, neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons bruns. Ce produit nommé par Knopp α-indine, possède des propriétés identiques à celles de l'indine de Laurent.

Il se dissout en brun rouge dans l'alcool méthylique. La solution exposée dans une cuve en quartz à l'influence de radiations réfrangibles comme celles provenant d'un arc de fer ou d'une lampe à vapeur de mercure présente une légère fluorescence bleue (1). Malheureusement la faible quantité de produit isolé ne nous a pas permis de le faire cristalliser et nous avons dû nous borner à son étude spectroscopique sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure;

3° *L'isoindigo de Wahl.* — Il a été préparé par condensation en milieu acétique de l'oxindol et de l'isatine, en présence d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

Cristallisé dans le mélange pyridino-alcoolique, il se présente sous forme de prismes grenat mâclés à 60° analogues aux cristaux d'indine. Comme celle-ci, il se dissout dans la potasse alcoolique ou aqueuse en formant une solution brun noir qui, chauffée, laisse déposer des prismes incolores auxquels Laurent donne le nom d'hydrindine.

Nous avons étudié l'absorption sélective de ces trois composés dans la partie ultra-violette du spectre. Cette méthode ne demandant que de très petites quantités de substance nous a permis de les caractériser et l'examen des spectrogrammes ci-dessous nous a conduit à conclure à leur identité.

L'appareil employé est un spectrographe « Hilger » à optique en quartz. La source lumineuse consiste en un arc éclatant entre deux tiges de fer peu distantes (2 mm. environ, 2 amp. sous 50 volts). Les bandes d'absorption ont été repérées à l'aide d'un spectre témoin de vapeur de mercure et d'une échelle de longueurs d'onde étalonnée pour l'appareil. Nous avons utilisé des

(1) Ce phénomène doit être dû à la présence de faibles quantités de dérivés anthranilliques formés par l'altération profonde du dioxindol sous l'influence de la haute température produite par la glycérine à l'ébullition.

plaques « Lumière. Panchromatique C ». Les liqueurs étudiées sont des solutions 1/300 normales dans l'alcool méthylique à 99°.

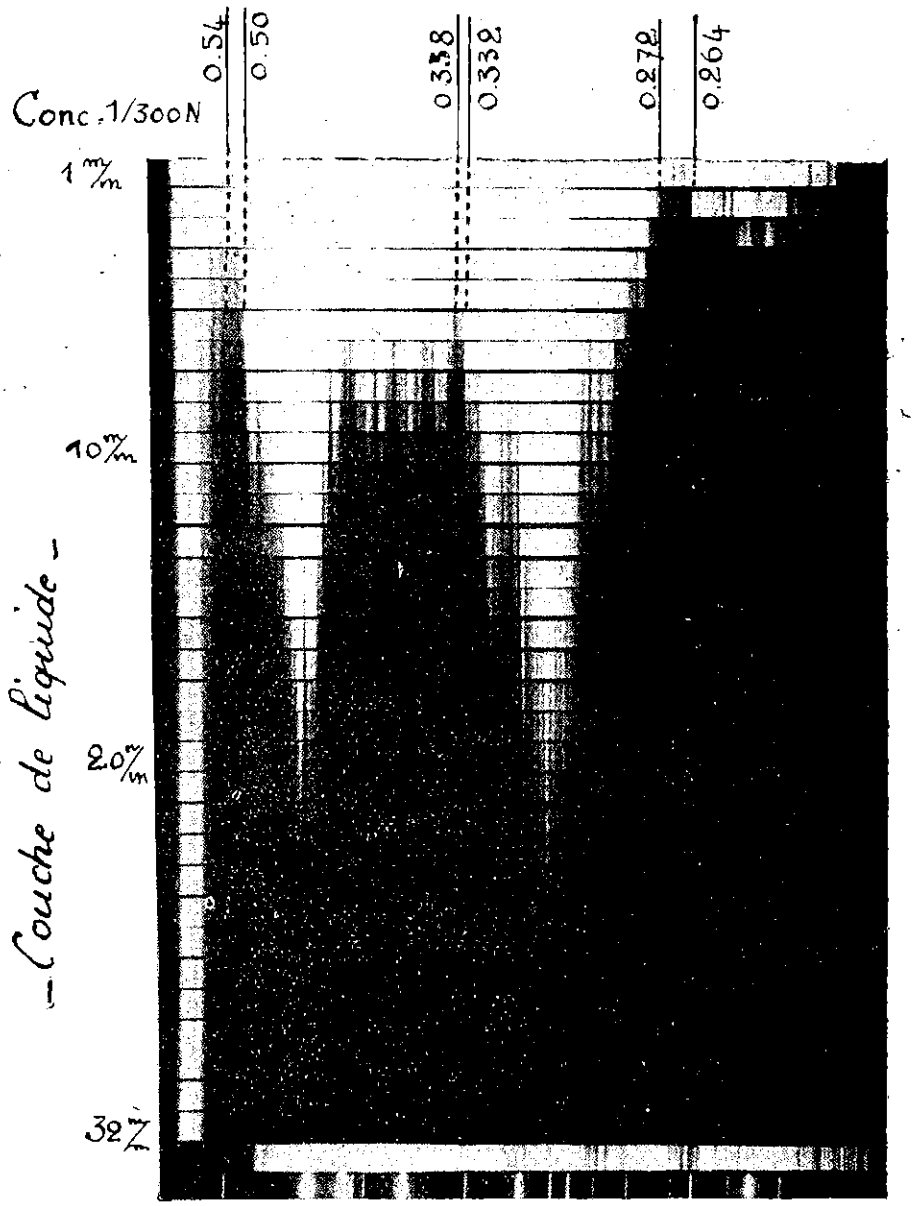


Fig. I. Isoindigo. (Alc. méthyl)

La première photographie représente un spectrogramme d'isoindigo.

On y remarque une bande nette entre 0,μ264 et 0,μ272; une autre entre 0,μ332 et 0,μ338; puis enfin dans la partie visible une troisième occupant le spectre entre 0,μ50 et 0,μ54.

L'examen des trois photographies ci-dessous :
Figure 1 (isoindigo), figure 2 (indine de Laurent), figure 3 (indine

Fig. I Isoindigo

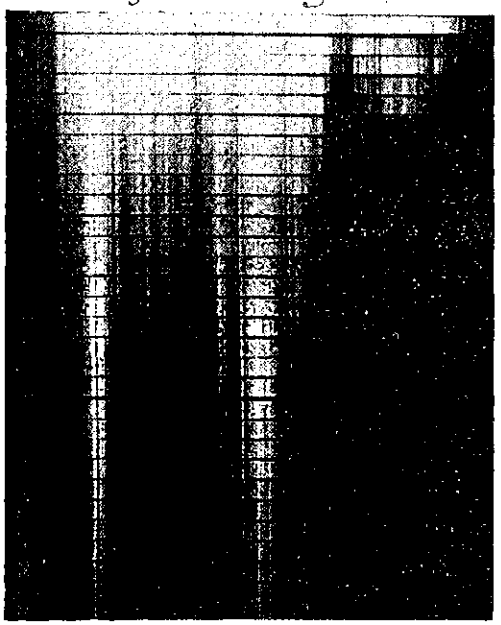
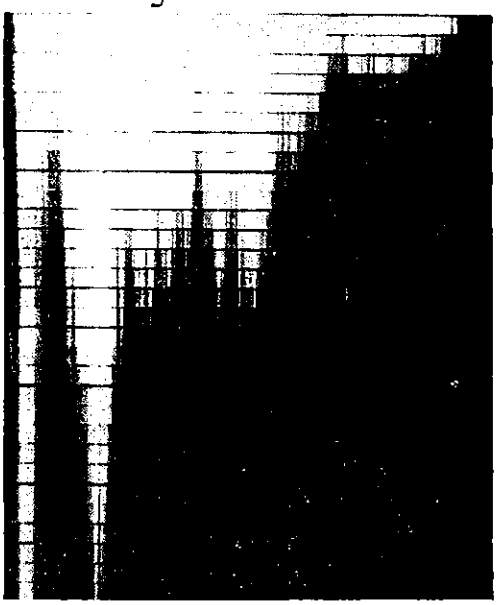


Fig. II β Indine

Fig III. α Indine.



de Knopp), montre qu'elles sont tout à fait comparables : les bandes d'absorption occupent les mêmes positions. Dans le spectrogramme

figure 3 (indine de Knopp), l'absorption plus intense vers 0,μ30 doit provenir d'une légère impureté.

De cette étude il semble donc que l'on puisse conclure à l'identité de l'indine de Laurent, de l'α-indine de Knopp et de l'isoindigo de Wahl. Ces produits ont même aspect, se dissolvent en brun noir dans la potasse, reprécipitent inaltérés par acidulation et possèdent des spectres d'absorption identiques.

Nous avons précédemment attiré l'attention sur les difficultés que nous avons eues pour préparer l'α-indine de Knopp. En effet, l'action de la glycérine sur le dioxindol paraît très complexe et si, dans cette réaction les conditions indiquées plus haut sont mal observées, on peut dans certains cas arriver à un produit violet. On l'essore, on le lave à la potasse aqueuse puis à l'eau.

C'est une poudre violet terne soluble en rouge violacé dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique. Les rayons ultraviolets excitent dans ces solutions une forte fluorescence bleue. Traitée par l'hydrosulfite de soude et la potasse aqueuse, elle forme une cuve légèrement jaunâtre qui sous l'action de l'air se réoxyde en une fleurée violette, d'aspect analogue au produit obtenu par réoxydation d'une cuve d'indirubine.

Son spectrogramme d'absorption présente quelque similitude avec celui de l'indirubine ordinaire (maximum vers 0,μ289). Pourtant on y retrouve assez nettement une bande d'absorption propre à l'isoindigo située entre 0,μ332 et 0,μ338. On ne peut tirer de l'examen de ces deux derniers clichés aucune conclusion, si ce n'est la possibilité que le corps violet soit un mélange d'indirubine et d'isoindigo. En fait, par mélange de deux solutions alcooliques d'isoindigo et d'indirubine, on obtient une liqueur d'une couleur analogue à celle de la solution du produit violet et de spectres d'absorption presque identiques.

Il semble possible qu'il se forme tout d'abord de l'indirubine, qui se transpose ensuite en isoindigo. Dans le but d'élucider cette question, nous avons entrepris l'étude de l'action de la glycérine sur l'indirubine elle-même.

Nous avons obtenu une matière violette sans doute non définie, dont les solutions alcooliques sont fluorescentes aux rayons de l'arc au fer et paraissent être analogues à celles du produit violet préparé à partir du dioxindol.

Néanmoins les observations faites jusqu'à présent sont insuffisantes pour que l'on puisse en tirer une conclusion.

(Besançon, avril 1922.)

N° 67. — Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur le pinène, par M. Léonce BERT.

(11.4.1923.)

Naudin (1) a indiqué qu'on obtenait du *p*-cymène avec un rendement de 75 0/0 en faisant absorber, à la température de 25°, une mol. de chlore sec à une mol. de pinène pur additionné de 4 0/0 de PCl^5. Nous n'avons obtenu en suivant cette marche que de très mauvais rendements en *p*-cymène. Nous avons constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, ceux-ci, bien que restant faibles, croissaient à mesure qu'on élevait le pourcentage du mélange en PCl^3. Ce dernier ne servant que d'intermédiaire, nous avons été ainsi conduit à étudier l'action directe de PCl^5 sur le pinène pur, extrait de la térébenthine de Bordeaux.

Lorsqu'on mélange, à la température ordinaire, des proportions équimoléculaires de ces deux produits, on observe, pour peu que l'on opère sur quelques dizaines de grammes du mélange, qu'une vive réaction ne tarde pas à se déclarer (2). Elle est accompagnée d'un fort dégagement de HCl et fournit un liquide très complexe que nous avons résolu : 1° en PCl^3; 2° en pinène inaltéré; 3° en *p*-cymène; 4° en un dichlorure de pinène $C^{10}H^{16}Cl^2$ magnifiquement cristallisé, fondant à 183°; 5° en un dichlorure de pinène liquide impur; 6° en colophène; 7° en goudrons indistillables.

En réalité le mélange est plus complexe encore, car :

1° Un accident de préparation nous a révélé qu'il se répandait pendant l'attaque du pinène par PCl^5 une odeur citronnée intense, due peut-être à l'isomérisation partielle et temporaire du pinène en limonène; cette odeur disparaît au cours de l'analyse immédiate du produit de la réaction.

2° Il se forme certainement des dérivés chlorés du pinène autres que ceux que nous avons isolés. Ces derniers prennent, en effet, vraisemblablement naissance par transposition intramolé-

(1) *Bull. Soc. Chim.* (2), 1882, t. 37, p. 111.

(2) La réaction semble catalysée par des traces des produits d'oxydation à l'air du pinène, car si elle est immédiate avec un produit conservé assez longtemps en flacon bien bouché, mais à moitié plein, elle s'amorce moins vite avec le pinène pur

culaire d'un dérivé d'addition dichloré instable qui se forme d'abord normalement :

$$C^{10}H^{16} + PCl^5 = C^{10}H^{16}Cl^2 + PCl^3$$

Leur formation s'effectue par suite sans dégagement de HCl. Or la quantité de ce gaz éliminée est bien supérieure à celle qu'exige l'équation de formation du *p*-cymène recueilli :

$$C^{10}H^{16} + PCl^5 = C^{10}H^{14} + PCl^3 + 2HCl$$

Il faut donc bien qu'il y ait eu attaque plus ou moins profonde du pinène par le chlore. Une confirmation expérimentale de ce fait est fournie par l'entraînement à la vapeur d'eau du produit de la réaction privé des chlorures de phosphore présents. Cette opération donne deux mélanges : l'un, moins dense que l'eau, l'autre plus dense renfermant les deux dichlorures de pinène signalés. Or l'huile légère est fortement chlorée, comme le montre la rectification sur le sodium.

Voici le détail du mode opératoire suivi et des résultats obtenus :

On introduit 210 gr. (1 mol.) de PCl^5 pulvérisé dans un ballon à distiller de 1000 cc. dont la tubulure latérale est reliée à un puissant réfrigérant descendant auquel on adapte un récipient destiné à recueillir le PCl^3 qui distille pendant l'opération. On ajoute d'un coup 136 gr. (1 mol.) de pinène pur, ferme aussitôt le ballon au moyen d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre, et agite pendant quelques instants. La masse s'échauffe spontanément et quand sa température atteint 80° environ, une réaction tumultueuse se déclare. Il se dégage du gaz HCl avec une violence telle qu'il est bon, pour condenser le PCl^3 et le pinène mécaniquement entraînés, de disposer à la suite du collecteur de PCl^3 un réfrigérant ascendant relié directement à une hotte à fort tirage, ce, afin d'éviter toute surpression dans l'appareil.

La chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour vaporiser 70 gr. d'un mélange de 50 gr. de PCl^3 et de 20 gr. de pinène. Dès qu'il ne distille plus spontanément de PCl^3, on chauffe le contenu du ballon, qui s'est liquéfié et a pris une teinte orangée, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de PCl^3. On en recueille ainsi de nouveau 63 gr. qui, joints à la première fraction, fournissent après rectification 110 gr. de PCl^3 pur, ce qui montre que 80 0/0 du PCl^5 mis en œuvre ont réagi.

On ajoute alors de l'eau au contenu du ballon, devenu jaune brun foncé, agite pour détruire les chlorures de phosphore présents, sépare par décantation la couche inférieure marron, et la soumet à l'entraînement par un rapide courant de vapeur d'eau. Il passe pendant 3/4 d'heure environ une huile marron clair plus légère que l'eau, puis, pendant le même temps, environ dix fois moins d'une huile blanchâtre plus dense que l'eau. Il reste dans le ballon une petite quantité de matière poisseuse marron foncé.

Traitement de l'huile légère. — On la sépare de l'eau, sèche sur $CaCl^2$ fondu, décante le liquide clair dans un ballon de 1000 cc., lui ajoute 10 gr. de sodium en fil, surmonte le ballon d'un réfrigérant ascendant à très large tube intérieur et chauffe avec précaution, en enlevant la flamme dès que l'attaque se déclare. Quand le liquide cesse de bouillir, on chauffe à nouveau et maintient 1/2 h. à l'ébullition. Pour isoler le liquide visqueux qui baigne le NaCl produit et le sodium en excès, le mieux est d'ajouter un peu d'alcool à 95° pour détruire ce dernier, puis de l'eau. On sépare par décantation, sèche sur $CaCl^2$ fondu et fractionne sur un peu de sodium.

1° *p-Cymène.* — On recueille en dessous de 200° un mélange de pinène et de *p*-cymène qui, par fractionnements répétés à la colonne Vigreux de 20 cc. fournit : 8 gr. de *p*-cymène Eb. = 176-178° (corrigé), soit 13 0/0 environ du poids du pinène entré en réaction ; 27 gr. de pinène et quelques grammes d'un mélange à point d'ébullition intermédiaire.

Pour identifier le *p*-cymène obtenu nous l'avons dissous dans l'oleum ; la solution rouge foncé obtenue nous a fourni après dilution et sursaturation par CO^3Ba des lamelles nacrées de sulfocyménate de baryum donnant à l'analyse :

Matière, 0gr,9475 ; perte à 100°, 0gr,0822 ; sel anh. 0gr,8653 ; SO^4Ba, 0gr,3259 ; d'où trouvé : eau de cristallisation, 0/0 8.68 ; baryum, 22.14. Calculé pour $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$: Eau, 0/0 8.75 ; Ba, 22.20.

2° *Colophène.* — On fractionne le produit restant dans le ballon après élimination de ce qui passe en dessous de 200°. La température monte rapidement à 300° et on recueille entre 300 et 330°, 15 gr. environ d'une huile jaune foncé.

Au-dessus de 330°, il se produit une décomposition partielle ; on interrompt alors le chauffage et il reste dans le ballon un goudron très visqueux, assez abondant.

La fraction 300-330° agitée avec du sodium vers 200° et fractionnée à nouveau, donne une huile jaune pâle, à faible fluorescence bleue, bouillant vers 318-320° (corrigé), $d_4^0 = 0.944$, présentant donc tous les caractères du colophène. Poids moléculaire (méthode ébullioscopique de Landsberger) :

Substance, 2gr,078; benzène, 20gr,50; élévation du point d'ébull. 0°,93; d'où : poids moléculaire 291; $C^{20}H^{32} = 272$.

Traitement de l'huile lourde. — On la décante, sèche sur $CaCl^2$ fondu et fractionne. Il se produit pendant cette opération un dégagement faible mais continu de HCl. La fraction 210-230° laisse déposer par refroidissement une petite quantité de cristaux que l'on essore. Le point de fusion de ces cristaux, très solubles dans l'alcool chaud, très peu solubles dans l'alcool froid s'élève au cours de cristallisations successives et ne devient constant et égal à 183° (bloc Maquenne) qu'à partir de la troisième. La matière est alors constituée par de belles aiguilles incolores et transparentes.

Analyse. — Matière, 0gr,1010; AgCl, 0gr,1418 (Baubigny et Chavanne), d'où Cl 0/0, 34.7; calculé pour $C^{10}H^{16}Cl^2$: 34.3.

Ce composé ne se rapproche, d'après nos recherches bibliographiques, que de celui obtenu récemment par O. Aschan (1) dans la

(1) *Ofversigt Finska Vetenskaps Soc.*, 1915, t. 57, p. 14; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. 30, p. 1541.

chloruration du pinène en l'abscence d'eau entre — 15 et 0°. Le point de fusion trouvé par ce savant est inférieur au nôtre de 9 à 10°. Le point d'ébullition $Eb_{10} = 130°$ concorde qualitativement avec nos résultats, les cristaux s'étant séparés de la fraction 210-230°; la très faible quantité de matière par nous obtenue ne nous a pas permis de l'établir avec certitude, non plus d'ailleurs que la forme cristalline rhomboïdale bipyramidale observée par O. Aschan et *a fortiori* que la formule de constitution.

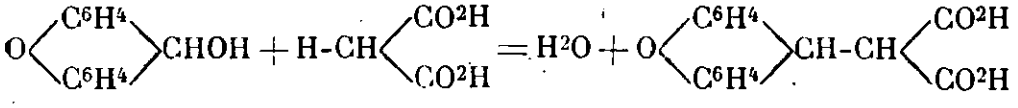
Le liquide dans lequel baignent les cristaux du dichlorure précédent présente à très peu près la même composition. Séparé de ceux-ci il n'en abandonne plus et bout entre 210-220°, ce qui le rapproche du dichlorure de pinène liquide impur $Eb_{10} = 120$-125°, isolé par O. Aschan au cours du travail cité.

(Institut de Chimie et de Technologie Industrielles de Clermont-Ferrand.)

N° 68. — Sur quelques dérivés xanthylés; par M. René FABRE.

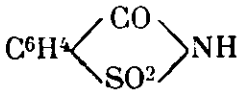
(4.4.1923).

On sait, depuis les intéressants travaux de R. Fosse (1), que le groupe oxhydryle du xanthydrol s'unit aisément aux atomes d'hydrogène acides de nombreux composés organiques, pour donner des produits de condensation, avec élimination d'une molécule d'eau. Parmi les composés étudiés par cet auteur, nous citerons l'acide malonique qui produit de la sorte l'acide xanthylmalonique, suivant l'équation :

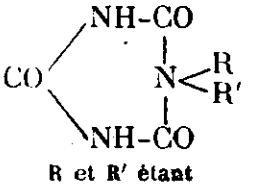


Cette réaction est très générale; aussi, ayant eu l'occasion d'étudier divers produits médicamenteux possédant des atomes d'hydrogène facilement substituables, nous avons pensé qu'il serait intéressant de les soumettre à l'action du xanthydrol, dans le but d'obtenir des dérivés caractéristiques susceptibles de permettre leur identification.

Les composés qui ont été l'objet de notre étude sont, d'une part, des corps dont les atomes d'hydrogène substituables sont fixés à l'azote, comme la saccharine (formule I) et le véronal, ainsi que les hypnotiques de la série barbiturique, répondant à la formule générale (II) et, d'autre part, l'antipyrine, qui fournit de nombreux dérivés de substitution de l'atome d'hydrogène fixé au carbone (4) (III).

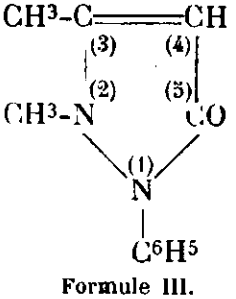


Formule I.



R et R' étant des radicaux alcoylés.

Formule II.



Formule III.

La détermination de la concentration en ions H^+ des solutions aqueuses de ces composés nous a semblé présenter quelque intérêt, car elle pouvait nous permettre d'avoir une idée de la facilité

(1) *C. R.*, t. **145**, p. 813, etc. et *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. **35**, p. **1006-1010**.

plus ou moins grande qu'ils auraient à entrer en réaction avec la xanthydrol. Cette mesure a été effectuée par la méthode colorimétrique, en utilisant la technique préconisée par W. M. Clark et Lubs (1).

Les produits à examiner, convenablement purifiés par recristallisation, et désséchés dans le vide sulfurique à poids constant, ont été dissous dans de l'eau fraîchement redistillée dans un appareil de verre, en utilisant des récipients de verre neutre.

Une solution d'antipyrine contenant 1/10 de molécule par litre, présente un p_H : 6,3, l'eau redistillée employée correspondant à p_H : 7,1. Les propriétés acides de l'atome d'hydrogène substituable de l'antipyrine apparaissent donc nettement, et, d'ailleurs, si l'on opère dans les mêmes conditions avec une solution contenant 1/10 de molécule de pyramidon, ou phényl-1-diméthyl-2.3-diméthylamino-4-pyrazolone-5, où l'atome d'H fixé au carbone (4) de l'antipyrine est substitué par un reste diméthylaminé, on obtient un p_H : 8,2; la molécule ainsi substituée est devenue nettement basique.

En solution contenant, par litre, 1/100 de molécule, le véronal réagit comme l'antipyrine vis-à-vis du bromo-crésol-pourpre ou dibromo-o-crésol-sulfonephtaléine, et l'évaluation colorimétrique indique un $p_H = 5,6$. Quant à la saccharine, dont on connaît les propriétés nettement acides, puisque ses solutions aqueuses font virer au rouge le tournesol bleu, elle présente en solution à 1/1000 de molécule par litre, un p_H : 3,1, l'indicateur utilisé, dans ce cas, est le bleu de bromophénol, ou tétrabromophénolsulfonephtaléine.

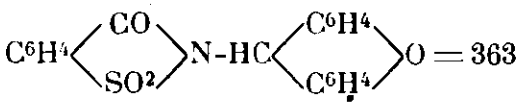
Ces résultats confirment nos connaissances sur la valeur acide de ces composés, qui doivent dès lors réagir facilement sur le xanthydrol, en présence d'agents de condensation convenables. A cet égard, c'est l'acide acétique qui donne les meilleurs résultats.

Il est toutefois nécessaire de s'assurer de sa parfaite pureté ; de nombreux échantillons du commerce contiennent des quantités appréciables d'anhydride sulfureux, ou de furfurol. On ne doit employer que des échantillons exempts d'acides minéraux, ce dont on s'assure en les redistillant après avoir combiné l'acide acétique à l'acétate de potasse suivant la méthode classique.

(1) *The determination of Hydrogen ions*, Willams and Williams C., Baltimore, 1920.

Nous sommes heureux d'adresser à M. P. Fleury nos remerciements pour l'aide qu'il nous a donnée dans ces déterminations.

I. — *Combinaison du xanthydrol et de la saccharine. Xanthysaccharine*



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\rangle N\text{-}HC\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O = 363$$

Préparation. — Une solution de $5^{gr},50$ de saccharine dans 125 cc. d'alcool à 95° est additionnée d'une solution acétique à 1/10 de 6 grammes de xanthydrol. La précipitation du dérivé de condensation se fait très rapidement à la température ordinaire, et au bout, de 10 minutes, le produit cristallin qui s'est déposé, est essoré à la trompe, et lavé à plusieurs reprises à l'alcool bouillant, afin d'éliminer les petites quantités de saccharine et de xanthydrol qui n'auraient pas réagi. Le rendement est presque théorique, et, en se plaçant dans les conditions indiquées, le poids du précipité, essoré et désséché pèse $10^{gr},20$, soit 95 0/0 environ du rendement théorique.

Le produit ainsi obtenu est purifié par recristallisation dans le benzène.

Propriétés. — Par refroidissement de sa solution benzénique, il cristallise sous la forme d'un composé incolore se présentant au microscope en cristaux losangiques très nets.

Il est soluble dans le benzène, le toluène et les hydrocarbures aromatiques à l'ébullition; il est peu soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'acétone, et extrêmement peu soluble dans l'alcool éthylique. Son point de fusion instantané, pris au bloc de Maquenne, est de 199-200°.

Désséché dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, il donne à l'analyse les résultats suivants :

1.	Prise d'essai.....	$0^{gr},1733$	$CO^2 = 0^{gr},4187$	$H^2O = 0^{gr},0505$
2.	—	0,1910	$CO^2 = 0,4623$	$H^2O = 0,0598$
3.	—	0,1121	$N_{20\text{-}755} = 3^{cc},85$	
4.	—	0,1343	$N_{20\text{-}755} = 4^{cc},65$	
5.	—	0,3123	$SO^4Ba = 0^{gr},2034$	

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour $C^{20}H^{13}O^4NS$.
C.....	65.90	66.02	»	»	»	66.11
H.....	3.24	3.48	»	»	»	3.58
N.....	»	»	3.90	3.92	»	3.85
S.....	»	»	»	»	8.91	8.81

Le produit de condensation de la saccharine et du xanthydrol correspond donc à la formule :

$$C^{20}H^{13}O^4NS = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\rangle N\text{-}HC\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O = 363$$

Ce dérivé xanthylé possède la propriété de s'hydrolyser facilement par l'acide chlorhydrique bouillant, de même que les divers composés similaires étudiés par R. Fosse (1). Cette réaction est susceptible de permettre la récupération de la saccharine, de son dérivé xanthylé, en se plaçant dans des conditions opératoires convenables. Si l'on effectue, en effet, cette hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique concentré et bouillant, la saccharine libérée subit une transformation partielle en acide *o*-sulfamidobenzoïque assez altérable. Si l'on veut récupérer la saccharine avec un bon rendement il convient de s'adresser à l'alcool chlorhydrique à 1/10, et l'hydrolyse est complète au bout d'une demi-heure d'ébullition.

Un gramme de xanthylsaccharine est traité dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, par 20 cc. d'alcool chlorhydrique à 1/10. Le mélange porté au bain-marie, prend une teinte verte, en même temps que le produit se dissout. Après une demi-heure d'ébullition, la solution verte est additionnée de 100 cc. d'eau. Il y a décoloration, et précipitation abondante. Le liquide est alcalinisé à la soude de façon à transformer la saccharine en dérivé sodé soluble dans l'eau. Le xanthydrol et ses produits de transformation sont éliminés par extraction à l'éther. Après 3 agitations au moyen de ce solvant en solution alcaline, la liqueur acidifiée à nouveau, est traitée de même à l'éther, à 3 reprises différentes. La solution éthérée après dessiccation au moyen de sulfate de soude anhydre, est distillée, et le résidu repris dans un cristallisoir taré, est pesé, après élimination complète du solvant.

En partant de 1 gr. de xanthylsaccharine, nous avons obtenu 0gr,499 de saccharine fondant à 223°. Le dérivé xanthylé de la saccharine correspondant à 50,41 0/0 de sulfimide benzoïque, nous voyons que le rendement est très voisin du rendement théorique.

La production de ce dérivé xanthylé est facile même avec des quantitées de saccharine de l'ordre de quelques centigrammes,

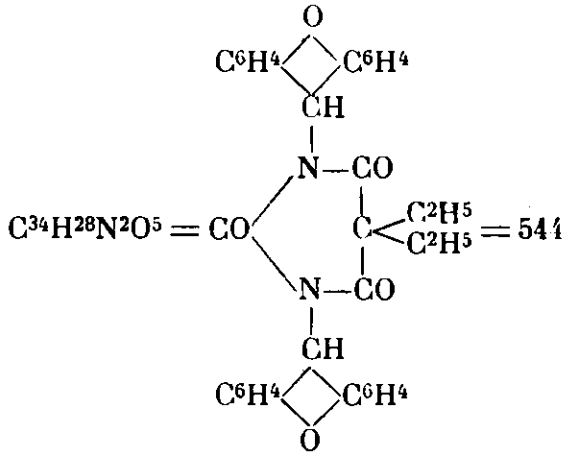
(1) *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 35, p. 1006.

et l'utilisation de cette réaction peut présenter quelque intérêt, dans l'analyse des matières alimentaires. Par exemple, pour la recherche de la saccharine dans les confitures, après extraction de ce composé suivant la technique classique, le résidu à saveur fortement sucrée, peut être traité au bain-marie par une solution acétique à 1/10 de xanthydrol employée en petite quantité. Par refroidissement, il se dépose des cristaux qui, essorés avec précaution et lavés à l'alcool bouillant, présentent le point de fusion de la xanthylsaccharine (199-200°). Nous avons pu ainsi décéler 0gr,10 de saccharine dans 100 grammes de confitures.

De plus, si la quantité de xanthylsaccharine isolée est suffisante, on pourra la soumettre à la réaction d'hydrolyse précédemment indiquée et récupérer la saccharine que l'on caractérise par sa saveur et son point de fusion (223°,5).

II. — *Combinaison du xanthydrol et des hypnotiques dérivés de l'acide barbiturique.*

1° *Dixanthylvéronal :*



Préparation. — Une solution de 1 gramme de véronal dans 10 cc. d'acide acétique additionnée de 2 grammes de xanthydrol ; le mélange est porté à l'ébullition pendant quelques instants. Pendant le refroidissement, il se forme dans la solution un précipité cristallin de plus en plus abondant. Après quelques heures, celui-ci est essoré et lavé à l'alcool bouillant, afin d'éliminer le véronal et le xanthydrol qui pourraient le souiller.

Propriétés. — Par recristallisation dans le benzène, ce précipité apparait constitué de petits cristaux prismatiques, incolores, dont le point de fusion instantané au bloc de Maquenne est de 245-246°.

Ces cristaux sont aisément solubles à chaud dans le benzène

et les hydrocarbures aromatiques, légèrement solubles à chaud dans l'acide acétique et l'alcool à 95°.

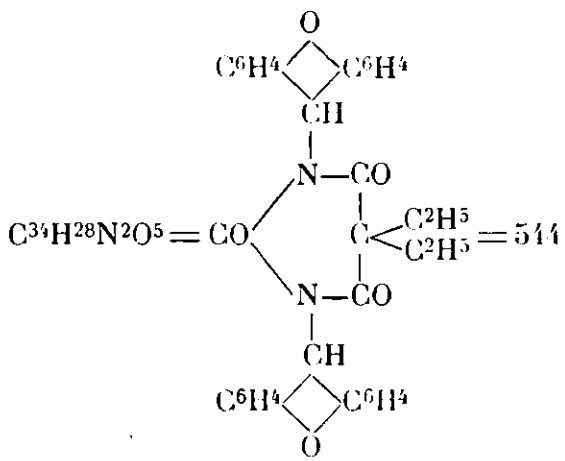
Après dessiccation dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

1. Prise d'essai.....	$0^{gr},1452$	$CO^2 = 0^{gr},4009$	$H^2O = 0^{gr},0670$
2. —	0,1621	$CO^2 = 0,4466$	$H^2O = 0,0752$
3. —	0,1432	$N_{22\text{-}755} = 6^{cc},60$	
4. —	0,1457	$N_{22\text{-}755} = 6^{cc},80$	

Soit, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^{34}H^{28}N^2O^5$.
C	75.9	75.31	»	»	75.00
H	5.13	5.16	»	»	5.14
N	»	»	5.15	5.21	5.14

Le produit obtenu dans la condensation du véronal et du xanthydrol, en milieu acétique, présente la composition d'un dérivé dixanthylé, répondant à la formule :



Le mode de formation de ce composé rappelant celui de la dixanthylurée, ou aurait pu espérer obtenir une séparation quantitative du véronal, à l'aide du dixanthylvéronal ; il n'en est rien, en raison de la faible solubilité de celui-ci dans l'acide acétique qui sert d'agent de condensation dans cette réaction.

La production de ce dérivé xanthylé est facile à réaliser, même avec des quantités de véronal de l'ordre du centigramme, et, en raison du poids moléculaire élevé du composé obtenu, le précipité est assez important pour que l'on puisse en déterminer le point de fusion après l'avoir séparé avec précaution, et lavé à plusieurs reprises avec un peu d'alcool bouillant. Elle peut d'ailleurs aussi être effectuée par addition à une solution acétique de véronal, d'une solution de xanthydrol dans l'alcool méthylique.

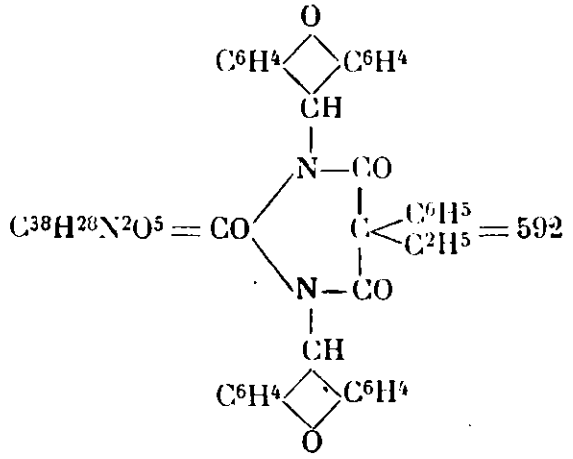
De même que la xanthylsaccharine, le dixanthylvéronal est hydrolysé facilement sous l'influence des hydracides, et cette réaction permet de régénérer presque quantitativement le véronal de son dérivé dixanthylé.

Parmi les réactifs utilisés pour effectuer cette hydrolyse, acide chlorhydrique, dilué à 1/2, alcool chlorhydrique, c'est ce dernier qui nous a donné les meilleurs résultats, et il convient d'opérer de la façon suivante :

Un gramme de dixanthylvéronal est traité par 5 cc. d'alcool chlorhydrique à 1/5, à l'ébullition à reflux pendant 3/4 d'heure à une heure. Le dérivé xanthylé se dissout rapidement en donnant une solution vert foncé. La liqueur est versée ensuite dans 25 cc. d'eau distillée; elle se décolore et il se forme un abondant précipité. Une partie de celui-ci se dissout par alcalinisation au moyen de soude à 1/10. On élimine par agitation à l'éther les parties insolubles qui sont constituées par du xanthane, du xanthydrol et des produits d'altération de celui-ci. Après 3 traitements à l'éther, la liqueur limpide est acidiliée à l'acide sulfurique dilué. Le véronal se précipite de sa combinaison sodée, et l'on s'en empare par agitation à l'éther à 3 reprises succesives. La solution éthérée est distillée et le résidu, repris dans un cristallisoir taré, est pesé après élimination complète du solvant.

On obtient ainsi un produit cristallin, parfaitement incolore de point de fusion au bloc de Maquenne de 191°. Le poids de véronal provenant de l'hydrolyse de un gramme de dérivé xanthylé, a été par deux opérations, de 0gr,328 et 0gr,330; le chiffre théorique est de 0gr,338.

2° *Dixanthylphénylethylmalonylurée :*



La phényléthylmalonylurée (Gardénal ou Luminal) se condense, en liqueur acétique, avec la xanthydrol, dans les mêmes

conditions opératoires que le véronal, en faisant agir sur une molécule de Gardénal dissous dans dix parties d'acide acétique pur, deux molécules de xanthydrol.

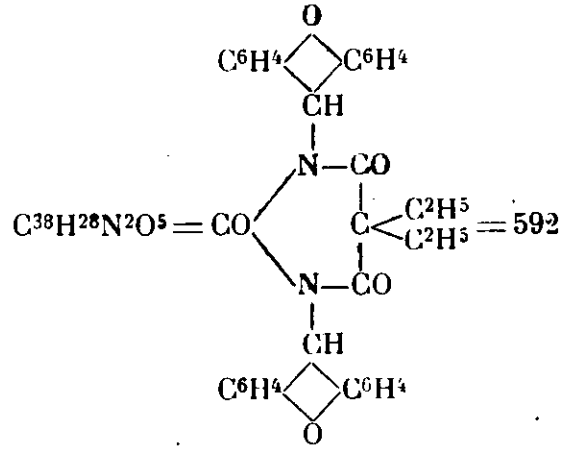
Le dérivé xanthylé obtenu, recristallisé dans le benzène, est constitué de cristaux incolores, fondant à 218-219°. Desséché dans le vide, il donne à l'analyse les résultats suivants :

1.	Prise d'essai.....	$0^{gr},1322$	$CO^2 = 0^{gr},4072$	$H^2O = 0^{gr},0550$
2.	—	0,1602	$CO^2 = 0,4939$	$H^2O = 0,0692$
3.	—	0,1510	$N_{22\text{-}762} = 6^{cc},55$	
4.	—	0,1623	$N_{20\text{-}758} = 6^{cc},80$	

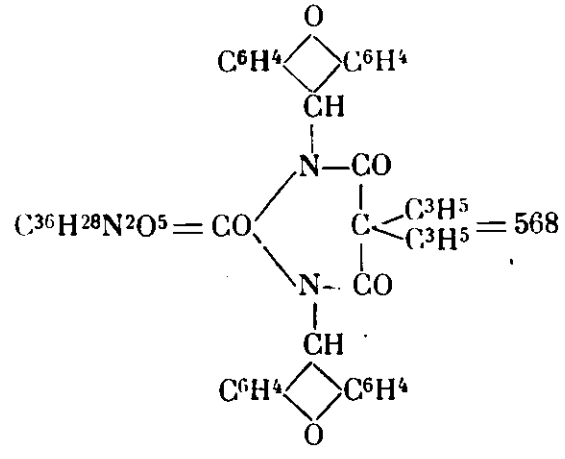
Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^{38}H^{28}N^2O^5$.
C	84.02	84.11	»	»	84.19
H	4.65	4.80	»	»	4.73
N	»	»	4.91	4.76	4.73

Le dérivé xanthylé ainsi obtenu correspond à la formule suivante :



3° *Dixanthyldiallylmalonylurée :*



La diallylmalonylurée (Dial) fournit de même que les corps

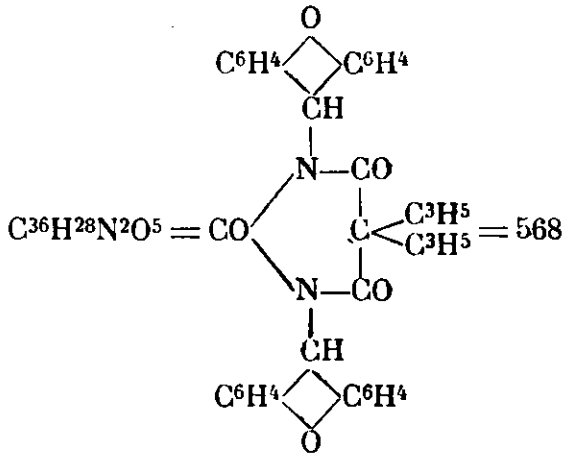
précédents, un dérivé dixanthylé, présentant des caractères identiques de solubilité, et fondant à 243-243°. A l'analyse, le produit désséché donne les résultats suivants:

1.	Prise d'essai.....	0,1431 gr	$CO^2 = 0,3994$ gr	$H^2O = 0,0625$ gr
2.	—	0,1483	$CO^2 = 0,4131$	$H^2O = 0,0660$
3.	—	0,1222	$N_{20-756} = 5^{cc},35$	
4.	—	0,1501	$N_{21-763} = 5^{cc},55$	

Soit en centièmes:

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^{36}H^{28}N^2O^5$.
C	76.12	75,97	»	»	76.06
H	4.26	4.95	»	»	4.93
N	»	»	4.95	4.98	4.93

La formule de la dixanthyldiallylmalonylurée est donc :



Notons enfin que, grâce à l'aimable obligeance de M. Tiffeneau, qui a bien voulu nous confier les dérivés buthyléthylé et isobuthyléthylé de la malonylurée, nous avons préparé les dérivés dixanthylés correspondants.

Nous avons mentionné dans le tableau ci-dessous les points de fusion instantanés, pris au bloc de Maquenne, des dérivés dixanthylés des différentes dialcoylmalonylurées que nous avons étudiées :

Dérivé dixanthylé de la	diéthylmalonylurée	245°-246°
— —	phényléthylmalonylurée....	218°-219°
— —	diallylmalonylurée.....	242°-243°
— —	butyléthylmalonylurée	242°-243°
— —	isobutyléthylmalonylurée...	259°-260°

La formation facile des composés xanthylés des hypnotiques dérivés de la malonylurée peut être intéréssante pour caractériser ces corps. Cette réaction simple et rapide qui ne se produit pas avec des substances douées d'activité physiologique semblable, tels que les sulfonals, est susceptible de permettre la mise en évidencede ces composés même dans des mélanges complexes, il convient toutefois de rappeler que la faible solubilité de ces dérivés dixanthylés dans l'alcool et l'acide acétique empêche une séparation quantitative, au moyen de cette réaction. Notons, en outre, que le Dial et le Gardénal ont des points de fusion très voisins (171-172°); leurs dérivés dixanthylés fondent respectivement à 218-219° et à 242-243°. La détermination de cette constante pourra donc fournir d'utiles renseignements pour la diagnose de ces deux hypnotiques.

D'autre part, la question de la recherche toxicologique du véronal et de hypnotiques voisins a pris un nouvel intérêt depuis quelques temps. En effet les toxicomanes, qui se procurent difficilement la morphine et la cocaïne, ont songé à utiliser ces composés. Aussi ceux-ci ont-ils occasionné bien des accidents. Or, si l'isolement de ces hypnotiques des viscères, est simple, en suivant les techniques usuellement employées, leur caractérisation ne semble pas avoir été effectuée d'une façon très satisfaisante. Les chimistes se sont en général adressé à la détermination du point de fusion du produit cristallisé retiré des viscères, après des purifications nécessairement longues, pour que cette constante physique soit exacte (1).

Or, on conçoit aisément que, au moyen du produit constituant l'extrait éthéré obtenu par épuisement en liqueur acide, dans la méthode de Stass-Otto, on puisse réaliser la formation du dérivé xanthylé que nous avons décrit. Pour celà, quelques centigrammes de résidu cristallin sont introduits dans un tube à essais, et dissous dans un peu d'acide acétique, de façon à obtenir une solution à peu près à 1/10. On ajoute une quantité de xanthydrol environ deux fois plus grande que celle du véronal, et le mélange est porté au bain-marie pendant une minute. Il se forme par refroidissement un précipité cristallisé que l'on sépare avec précaution au bout de 2 ou 3 heures. Après lavages à 3 reprises avec une faible quantité d'alcool à 95° bouillant, et

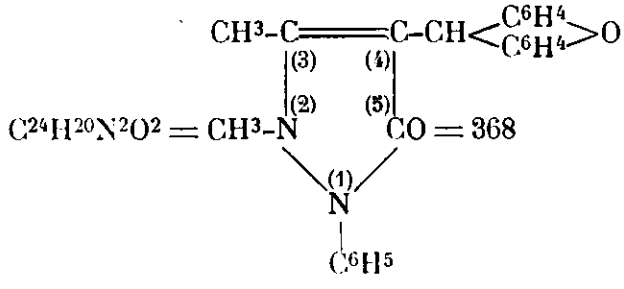
(1) La question de la recherche toxicologique du véronal et des hypnotiques voisins a été exposée en détail au *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (7), t. **26**, p. 241-250, et t. **27**, p. 337-339.

dessiccation, on détermine le point de fusion instantané des cristaux obtenus. La purification est suffisante, et l'expérience nous a prouvé qu'il n'y avait pas de différence entre le point de fusion du produit ainsi isolé et purifié et celui du corps recristallisé dans le benzène.

D'autre part si l'hypnotique a été isolé en quantité suffisante le dérivé xanthylé pourra être soumis à l'action de l'alcool chlorhydrique dans les conditions que nous avons décrites, et le véronal sera ainsi régénéré a un degré de grande pureté. L'expert aura donc un faisceau de preuves lui permettant de fournir des conclusions très nettes, puisqu'il lui sera possible d'identifier le toxique par les propriétés de son dérivé dixanthylé, puis de présenter l'hypnotique lui-même et de le caractériser par ses constantes physiques et chimiques, ainsi que par un essai physiologique.

III. — *Combinaison du xanthydrol et de l'antipyrine.*

Xanthyl-4-antipyrine.



Préparation. — A une solution de 6 grammes de xanthydrol dans 40 cc. d'alcool méthylique, on ajoute à la température du laboratoire, une dissolution de 5gr,65 d'antipyrine dans 45 cc. d'acide acétique pur. Au bout d'une heure environ, les premiers cristaux apparaissent, et le précipité augmente rapidement si l'on a soin d'agiter le mélange. La réaction est complète en une heure et demie ou deux heures.

Le produit cristallin qui s'est précipité est essoré soigneusement et redissous à l'ébullition dans l'alcool méthylique. Les cristaux sont lavés à plusieurs reprises avec un peu d'éther, puis désséchés dans le vide sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — Le produit ainsi obtenu se présente en fines aiguilles insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther, et

solubles à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acide acétique et les hydrocarbures aromatiques. Le point de fusion instantané pris au bloc de Maquenne est de 178-179°.

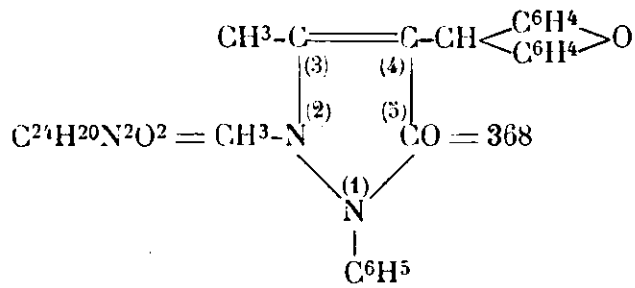
Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

1.	Prise d'essai.....	gr 0,1194	$CO^2 = 0^{gr},3445$	$H^2O = 0^{gr},057$
2.	—	0,1114	$CO^2 = 6,3174$	$H^2O = 0,057$
3.	—	0,1301	$N_{20-755} = 8^{cc},7$	
4.	—	0,1304	$N_{20-755} = 8^{cc},8$	

Soit, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^{24}H^{20}N^2O^2$.
C	78,68	77.70	»	»	78,26
H	5,30	5,68	»	»	5,43
N	»	»	7,57	7,64	7,61

Le produit de condensation obtenu provient donc de la combinaison équimoléculaire de l'antipyrine et du xanthydrol, avec élimination d'une molécule d'eau. Il a pour formule :



Le pyramidon, diméthylamino-4-antipyrine, dont l'atome d'hydrogène fixé au carbone (4), est substitué ne donne pas de dérivé xanthylé.

L'hydrolyse de la monoxanthylantipyrine est beaucoup moins aisée que celle des composés xanthylés à l'azote précédemment étudiés. Elle n'a lieu, dans des conditions satisfaisantes, que sous l'influence de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, et ne fournit pas un rendement théorique.

La xanthylantipyrine se dissout dans l'acide chlorhydrique à chaud, en donnant une liqueur rouge foncé. Après 3 heures d'ébullition, la solution précipitée dans 4 parties d'eau, est extraite en liqueur alcaline à 3 reprises au moyen d'éther. Elle

est ensuite acidifiée et agitée à 4 reprises avec son volume de chloroforme en raison de la grande solubilité de l'antipyrine dans l'eau; la solution chloroformique distillée laisse un résidu légèrement coloré en rose et possédant les réactions caractéristiques de l'antipyrine. En partant de un gramme de xanthylantipyrine, on n'obtient que 0gr,368 d'antipyrine au lieu de 0gr,508, chiffre correspondant à une opération effectuée avec un rendement théorique.

On pouvait espérer utiliser la combinaison xanthylée de l'antipyrine à la recherche de ce produit dans divers médicaments, tels que le pyramidon et le sulfate de quinine. Mais en raison de la faible solubilité de la xanthylantipyrine dans l'acide acétique, la réaction ne permet pas de trouver plus de 1 gramme d'antipyrine mélangée à 10 grammes de sulfate de quinine; elle ne saurait donc être la base d'aucun essai quantitatif.

Mais la formation de la xanthylantipyrine peut être la cause d'erreurs notables dans le dosage de l'urée des urines par la méthode de Fosse, si l'on a pas pris soin d'éliminer l'antipyrine de celles-ci avant d'effectuer cette détermination. Jonescu, en effet, a montré que l'antipyrine ingérée s'élimine en grande partie par l'urine très rapidement (1), et, comme dans certaines affections, ce médicament est administré à la dose de 4 à 6 grammes par jour, on peut en retrouver dans l'urine des quantités atteignant plus de 2 grammes par vingt-quatre heures. Si, dans de tels cas, on effectue le dosage de l'urée à l'état de dixanthylurée, le xanthydrol, réagissant sur l'antipyrine donnera de la monoxanthylantipyrine, qui, souillant le précipité de dixanthylurée, produira une erreur par excès. Il est donc nécessaire d'éliminer l'antipyrine par l'emploi d'agents de défécation convenables. Le réactif de Tanret, iodomercurate de potassium en liqueur acétique précipite ce composé très rapidement, et dans l'urine déféquée par ce moyen, on pourra dès lors doser exactement l'urée à l'état de dixanthylurée.

S'il s'agit de dosage d'urée dans le sang ou dans les divers liquides de l'organisme, comme, dans la technique proposée par Fosse, la désalbumination a lieu au moyen d'iomercurate de potassium acétique, l'antipyrine est éliminée par le fait même, et l'on a pas à redouter la même cause d'erreur que dans l'urine (2).

(1) *Ber. d. deutsch. Pharm. Ges.*, t. 16, p. 133.

(2) Cette question qui appartient plus particulièrement au domaine de la

Conclusion. — La condensation du xanthydrol, en liqueur acétique dans les conditions expérimentales que nous avons décrites, avec différents composés possédant des atomes d'hydrogène facilement substituables, permet d'obtenir des dérivés xanthylés pouvant présenter quelque intérêt pour la caractérisation de ceux-ci. Cette étude, dont l'importance nous est apparue par ses différentes applications, est une confirmation de la grande aptitude réactionnelle du xanthydrol, si bien mise en évidence par les remarquables travaux de R. Fosse.

(Laboratoire de toxicologie. Faculté de pharmacie de Paris.)

N° 69. — Sur l'existence simultanée des aspargines optiquement actives dans les lupins germés, par **M. A. PIUTTI.**

(13.4.1923).

En lisant dans le *Bulletin* de février la magnifique conférence de M. Gabriel Bertrand sur « l'œuvre chimique de Pasteur » mon attention a été attiré par le paragraphe de la page 141, où il est dit :

« Reste à savoir si, dans les cellules vivantes, les substances douées du pouvoir rotatoire sont *produites d'emblée* ou si elles résultent de la destruction unilatérale de combinaisons racémiques. Cette importante question, soulevée par les travaux de Pasteur, est encore à résoudre. »

Or, dans le cas de la formation des asparagines dans la germination du lupin (Lupinus albus), je crois avoir résolu ladite question. Ce travail est resté complètement inconnu (1) et il me semble utile de le publier ici.

En faisant bouillir une solution aqueuse d'asparagine gauche pendant 12 heures et en la soumettant, ensuite, à une cristallisation fractionnée, M. Pringsheim a obtenu une dernière portion cristalline qui montrait, en solution chlorhydrique, un pouvoir rotatoire de —15°,31 et devait, à cause de cela, contenir de l'asparagine droite (2).

chimie biologique a été l'objet d'une étude plus détaillée au *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, t. 4, p. 125.

(1) Ayant été publié seulement dans les *C. R.* de l'académie royale des Sciences physiques et mathématiques de Naples, 1915 (série 3, t. 21, p. 295).

(2) *Zeit. f. physiol. Chem.*, t. 65, p. 9-95; Berlin, 1910, *I. Chem. Inst.*

De cette observation il a conclu que l'antipode optique de l'espèce ordinaire, trouvé par moi, il y a plusieurs années dans les vesces germées (1), devait s'être formé dans la manipulation des sucs et non dans la plante.

Comme il me semblait que l'affirmation du chimiste allemand n'était pas suffisamment prouvée, les deux faits pouvant très bien coexister l'un à côté de l'autre, vue aussi l'importance biologique du sujet, j'ai entrepris depuis quelque temps un long travail pour établir d'une façon rigoureuse :

1° si effectivement par l'ébullition prolongée des solutions aqueuses de l'espèce gauche pure, l'on pouvait isoler des liquides son antipode optique, ce que Pringsheim n'avait pas réalisé ;

2° si en faisant évaporer les sucs à une température assez basse pour n'avoir pas de transformation de l'espèce gauche en espèce droite, celle-ci pouvait se retrouver encore dans les grains germés à l'obscurité.

La première question a été résolue par moi, en faisant bouillir longuement la solution aqueuse d'un gros cristal d'asparagine ordinaire, du poids de 34 gr., nettement caractérisé par les faces $1\bar{1}1$, $1\bar{1}1$ du tétraèdre gauche. A la fin des opérations, j'ai réussi à isoler quelques cristaux du poids total de 0gr,545, qui montraient distinctement les faces $1\bar{1}1$, $1\bar{1}1$ du tétraèdre droit et avaient la saveur douce caractéristique de l'asparagine droite, résultat confirmant le fait observé par Pringsheim.

Pour la solution de la seconde question, il a été établi tout d'abord et d'une façon certaine, par mon assistant le Dr Casale, qu'en chauffant longuement jusqu'à la température de + 55° les solutions aqueuses d'asparagine gauche, il ne se forme pas trace de son antipode optique et que, par conséquent, en traitant le suc végétal à une température inférieure, on pouvait être sûr qu'une telle transformation ne se produirait pas.

Me servant d'appareils dans lesquels les concentrations peuvent se faire sans jamais dépasser la température de + 40°, j'ai traité, deux années de suite, les sucs obtenus des germinations à l'obscurité de 10 kgr. de lupin (L. albus) en utilisant deux méthodes différentes. Dans la première méthode, le suc obtenu des germes longs de 30 cm., écrasés et pressés jusqu'à épuisement, a été filtré et fortement agité avec 2 0/0 d'acétate de cuivre en poudre. Le précipité floconneux qui s'est formé immédiatement a été séparé rapidement à la trompe et le liquide filtré laissé en repos; il s'est

(1) *C. R.*, 1886, t. **103**, p. 133 et *Gazz. chim. Ital.*, 1887, t. **17**, p. 82.

formé un dépôt abondant d'asparagine cuivrique en cristaux azurés. Ceux-ci, recueillis, séchés, pulvérisés et suspendus en une quantité d'eau suffisante pour pouvoir maintenir dissoute l'asparagine, ont été débarrassés de cuivre par l'hydrogène sulfuré, après avoir constaté que ce réactif n'a aucune action transformatrice sur l'asparagine gauche. On a obtenu ainsi une solution qui, décolorée avec un peu de charbon et concentrée dans le vide à $+40°$, a donné environ 300 gr. d'asparagine, de laquelle au moyen d'un épuisement avec de l'eau tiède et de cristallisations successives par lente évaporation dans le vide, on a extrait de magnifiques cristaux d'asparagine droite, caractérisés par leur saveur et leur pouvoir rotatoire.

Dans la seconde méthode, plus simple, les substances albuminoïdes du suc ont été précipitées avec de l'alcool et on a évaporé les liquides, toujours dans le vide à $+40°$, de manière à obtenir à l'état cristallin la majeure partie des substances solides contenues dans le suc (550 gr.). Agitant cette masse plusieurs fois avec de l'eau tiède à $+40°$ et cristallisant par fractions l'asparagine ainsi dissoute, j'ai obtenu, à côté des cristaux d'asparagine gauche, quelques beaux cristaux de l'antipode optique. Ce résultat démontre, sans aucun doute, que les deux formes coexistent dans les produits de la germination et que, par conséquent, H. Prinsheim ne pouvait affirmer d'après ses seules expériences que l'asparagine droite, découverte par moi, ne s'était pas formée dans la plante.

Toujours est-il que la petite quantité que j'ai réussi à isoler, maintenant comme autrefois (1886), démontre que l'asparagine droite est utilisée par la plante avant son antipode optique, lequel disparait à son tour lorsque avance la germination.

Je me borne à communiquer très brièvement, aujourd'hui, ces résultats, espérant étudier plus tard si, dans les toutes premières phases du développement embryonnaire, les deux espèces d'asparagines se trouvent en quantités égales (1); si elles sont dérivées de l'hydrolyse de la lupinine ou bien se forment par la décomposition des substances albuminoïdes de réserve contenues dans le grain; si, enfin, le fait, qui semble jusqu'à maintenant isolé et constaté par moi dans les lupins, peut s'étendre à d'autres plantes qui fournissent des substances douées de pouvoir rotatoire est susceptible, par conséquent, de plus amples généralisations.

(1) Ce qui permettrait de répondre à la question posée par M. Gabriel Bertrand.

N° 70. — Sur une méthode de dosage du sodium; par M. A. BLANCHETIÈRE.

(9.4.1923.)

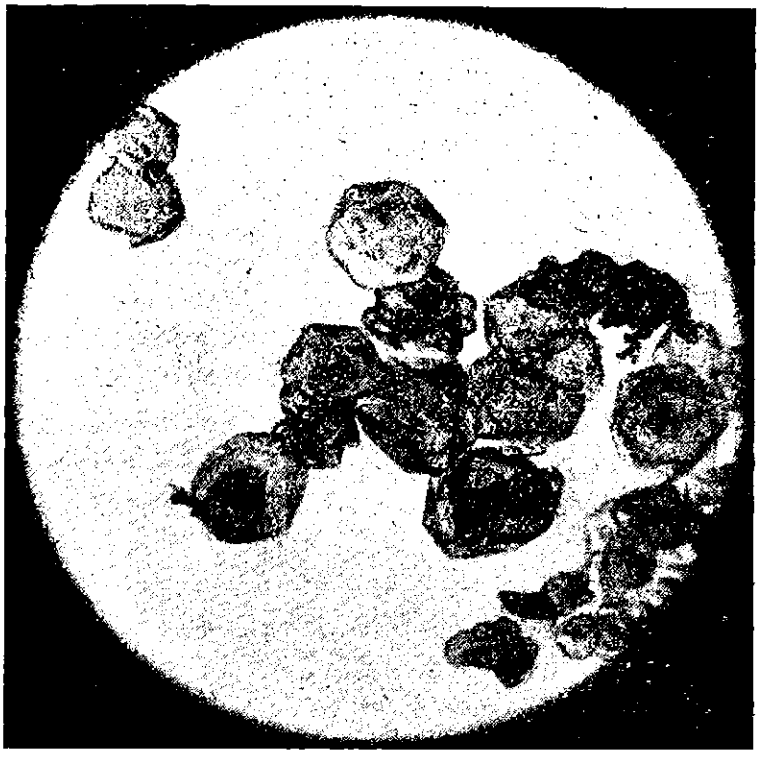
Les biochimistes recommandent généralement, pour le dosage de petites quantités de sodium dans les liquides physiologiques, la pesée du pyroantimoniate de sodium obtenu par précipitation au moyen du sel de Fremy. Le poids du précipité atteint 11,08 fois celui du sodium qui lui a donné naissance. Ce procédé a été employé récemment, par Kramer et Tisdall, pour doser le sodium dans les urines et les fèces (1), ainsi que dans le sang (2). Malgré les critiques auxquelles elle a donné lieu, cette méthode donne effectivement des résultats satisfaisants, bien qu'il m'ait été impossible d'obtenir un réactif aussi concentré que l'indiquent les auteurs précédents. Pour préparer et utiliser ce réactif, on suivra avec avantage la technique indiquée par Bougault (3) qui conduit à de bons résultats, surtout si l'on prend soin de conserver la liqueur dans un flacon paraffiné. Le plus grand inconvénient du pyroantimoniate parait résider dans le faible poids relatif du précipité qu'on est amené à peser, et qui laisse peu de marge pour mesurer les variations de teneur en sodium sur de faibles quantités de matière première.

Pour déterminer le sodium dans de petits volumes de sang (1 cc. et moins), ou d'un liquide quelconque, j'ai pensé qu'il serait avantageux de l'amener sous une forme insoluble d'un poids beaucoup plus élevé, c'est pourquoi j'ai tenté de rendre quantitatif le procédé de détection microchimique préconisé par Streng (4). Cet auteur a décrit, en effet, un acétate triple d'uranium, de magnésium et de sodium de formule :

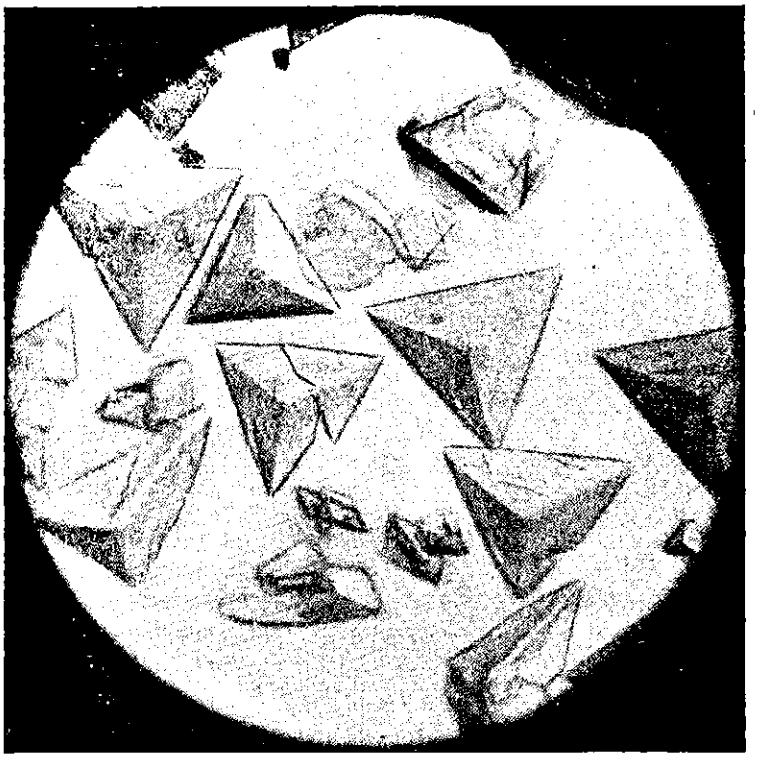
$$3\,UO^2(C^2H^3O^2)^2 + Mg(C^2H^3O^2)^2 + Na(C^2H^3O^2) + 9\,H^2O$$

extrêmement insoluble dans le mélange précipitant d'acétate d'urane et d'acétate de magnésium qui lui a donné naissance. Ce

(1) F. F. Tisdall et B. Kramer, *Jour. biol. chim.*, 1921, t. **48**, p. 1-12.
(2) B. Kramer et F. F. Tisdall, *Jour. biol. chim.*, 1921, t. **48**, p. 223-232.
(3) J. Bougault, *Jour. pharm. chim.*, (6), 1905, t. **21**, p. 437.
(4) Sreng, *Zeit. anal. chim.* 1884, t. **23**, p. 115, et *Chem. Centrabl.* 1886, p. 488.



Acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, premiers cristaux qui se forment dans la préparation. Objectif III, oculaire 4, de Leitz.



Acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, cristaux apparaissant ultérieurement surtout sur les bords de la préparation. Objectif III, oculaire 4, de Leitz.

précipité se présente en beaux cristaux très caractéristiques, dont les microphotographies ci-jointes donneront mieux l'idée que toute description. Le poids moléculaire élevé de ce sel, 1552, en fait une combinaison de choix pour une détermination quantitative.

I. *Acétates complexes d'Uranium.* — A coté du sel de Streng, trois combinaisons analogues ont été décrites, dans lesquelles le magnésium est remplacé par le cuivre (1), le zinc ou le cadmium (2). Il y avait donc lieu de penser qu'un certain nombre de métaux bivalents fournissant des acétates :

$$M''(C^2H^3O^2)^2$$

pouvaient remplacer le magnésium et fournir des composés de même type. C'est ce que l'expérience est venue confirmer : j'ai pu ainsi obtenir des combinaisons peu solubles de Th, Ca, Ba, Mn, Hg, Pb (3), qu'à la vérité je n'ai pas encore analysées, mais dont l'isomorphisme avec le sel de Streng est parfait. J'ai préparé ces combinaisons dans le but de voir si l'une d'entre elles se prêterait mieux que la précédente à une détermination pondérale, mais j'ai dû reconnaître que le sel de Streng, par le volume de ses cristaux, est de beaucoup le mieux adapté au travail quantitatif, du moins parmi ceux que j'ai examinés.

Outre son insolubilité dans un mélange d'acétate d'uranyle et d'acétate de magnésium, le sel de Streng est également insoluble dans l'alcool à 95 0/0 qui dissout, au contraire, les acétates d'uranyle et de magnésium. On a donc ainsi un moyen de le préparer à l'état pur. Enfin l'acétate triple perd facilement son eau de cristallisation dans le vide et, bien entendu, plus facilement encore à 105° à l'étuve. Son poids moléculaire est alors 1390, soit 60,43 fois le poids du sodium qu'il contient.

II. *Précipitation du sodium à l'état d'acétate triple d'uranyle et de magnésium.* — Pour se rendre compte de la possibilité de doser le sodium par cette méthode, il était tout d'abord indispensable de voir si, par pesée du précipité obtenu, il était pos-

(1) Rammelsberg, *Ann. de Physik.*, (N. F.) t. 24, p. 315, (Cité *in Beilstein* t. 2, p. 120, Berlin 1920.)

(2) F. Groth, *Chem. Krystallog.* Fl. 3, p. 88, (Cité *in Beilstein* t. 2, p. 120, Berlin 1920.)

(3) Le mélange d'acétates d'urane et de Pb, acétique, ne tarde pas à se prendre en masse sous forme d'un sel double très peu soluble.

sible de retrouver les quantités de sodium contenues dans un volume déterminé d'une solution titrée.

Solution titrée de sodium. — Solution de NaCl $n/10$ conservée dans un flacon paraffiné.

Réactif. — S'obtient en mélangeant parties égales de chacune des deux solutions suivantes :

A)	Acétate d'urane.....	100 gr.
	Acide acétique.....	60 gr.
	Eau distillé q. s. pour.....	1000 cc.
B)	Acétate de magnésium sec.....	333 gr.
	Acide acétique.....	60 gr.
	Eau distillée q. s. pour.....	1000 cc.

après mélange, il se forme au bout d'un temps plus ou moins long un précipité dû aux sels de soude que renferment les réactifs, comme on peut le voir par l'examen microscopique du précipité; aussi ne doit-on l'utiliser qu'après quelques heures et le filtrer toujours avant l'emploi.

Un volume connu de la solution titrée de NaCl étant introduit dans le volume indiqué du réactif et la cristallisation étant amorcée en frottant légèrement les parois du vase avec une baguette en verre, on obtient un précipité, qui est recueilli, lavé à l'alcool à 95 0/0, séché et pesé dans des conditions qui seront précisées ultérieurement; on a obtenu les résultats suivants :

cc. de NaCl prélevés.	cc. de réactif employés.	Poids de ppté obtenu		Poids de Na correspondant (moyenne).	Poids de Na calculé.	Erreur relative	
		I.	II.			entre 2 déterminations.	entre calculé et trouvé.
							0/0
0,1	10	13,5	13,25	0,227	0,23	1.85 °/₀	— 3,73
0,5	10	70,0	70,0	1,158	1,15	0	+ 0,69
1,0	10	138,5	140,0	2,304	2,3	0.17	0
2,0	20	278,0	278,0	4,600	4,6	0	0
3,0	30	417,5	»	6,909	6,9	»	+ 0,13
5,0	50	692,0	689,0	11,43	11,5	0.04	— 0,6

les poids de sodium et de précipité étant exprimés en milligrammes. Les résultats sont donc parfaitement satisfaisants.

III. *Récolte du précipité.* 1° *Centrifugation.* — La première tentative fut faite au moyen de la centrifugation qui n'a pas fourni de bons résultats, eu égard au fait que le précipité subit un léger entraînement lors de la décantation. En opérant sur 2 cc. de NaCl *n* /10 avec 20 cc. de réactif et en lavant 3 fois à l'alcool à 95 0/0, par une centrifugation de 5 minutes à 1300 tours environ, on obtient :

Poids de précipités.....	I.....	259,2 mgr.
	II.....	261,0 —
	III.....	271,5 —

correspondant aux poids suivants de sodium :

I.....	4,28 mgr.
II.....	4,37 —
III.....	4,49 —

au lieu de la quantité calculée 4,6 millig.

Il y a donc une perte très nette par entraînement.

2° *Emploi du creuset de Gooch.* — L'amiante garnissant le creuset (lavé bien entendu aux acides et n'abandonnant plus de substance à l'acide acétique 2 N) doit être tassé de telle façon qu'on puisse régler l'aspiration pour que le liquide filtre à la vitesse de 1-2 gouttes par seconde. La filtration est d'ailleurs le temps délicat du procédé. Il faut bien se garder de décanter le liquide sur le creuset sous aspiration, ou même d'établir l'aspiration aussitôt après décantation; il est indispensable de ne commencer à aspirer qu'après un repos d'environ cinq minutes, délai qui peut être un peu réduit dans les filtrations de lavage.

Les résultats suivants justifient ces prescriptions :

Pris 1 cc. de NaCl *n*/10, 10 cc. de réactif, 3 lavages à l'alcool à 95 0/0 par décantation.

A) Aspiration établie sous le creuset de Gooch, aussitôt après décantation : poids de précipité obtenu 128,5 millig. correspondant à 2,12 millig. de Na au lieu de 2,3 millig. introduits dans le mélange.

B) Aspiration établie après un repos préalable de 5 minutes :

Poids de précipités obtenus....	I.....	137,5 mgr.
	II.....	138,5 —
	III.....	140,0 —

correspondant aux poids suivants de sodium :

I..... 2,275 mgr.
II..... 2,29 —
III..... 2,31 —

au lieu de 2,3 quantité introduite. Dans ce dernier cas, les résultats sont donc parfaitement satisfaisants.

IV. *Lavage du précipité.* — Dans les expériences précédentes, faites sur un sel de sodium au moyen d'un réactif soluble dans l'alcool, on a pu sans inconvénient laver le précipité à l'alcool fort.

Dans la pratique, le précipité devra, au contraire, être séparé par lavages de toutes les impuretés provenant de la liqueur dans laquelle il s'agit de doser le sodium, ce qui proscrit l'emploi de l'alcool fort. D'autre part, l'acétate triple est entièrement soluble dans l'eau ; la question se pose donc de déterminer les conditions dans lesquelles opérer le lavage :

1° *Emploi de l'alcool à différents titres.* — 2 cc. de NaCl $n/10$ sont précipités par 20 cc. de réactif. Le précipité est lavé 3 fois par décantation avec 10 cc. chaque fois d'alcool au titre indiqué, recueilli et pesé sur creuset de Gooch, dans les conditions indiquées au paragraphe précédent. Les résultats ont été les suivants :

Titre de l'alcool employé au lavage.	Poids de précipité obtenu.	Poids de sodium		Erreur relative.
		trouvé.	calculé.	
				0/0
95 centièmes.....	278,0	4,6	4,6	0
70 —	265,0	4,385	4,6	— 4,67
40 —	228,0	3,772	4,6	— 18,00

Donc, dès que le titre de l'alcool baisse, les pertes deviennent sensibles, et l'alcool dilué ne peut être employé au lavage.

2° *Emploi des solutions salines entrant dans la composition du réactif.* — On pouvait se demander si l'acétate triple est stable en présence de l'une des solutions qui lui ont donné naissance. J'ai considéré *a*) une solution d'acide acétique n/1, *b*) une solution d'acétate d'uranyle à 10 0/0 dans l'acide acétique normal,

c) une solution au tiers d'acétate de magnésium dans l'acide acétique normal.

Précipité 2 cc. de NaCl *n*/10 par 20 cc. de réactif, lavé 3 fois le précipité avec la solution indiquée, puis 3 fois à l'alcool à 95 centièmes, recueilli et pesé sur creuset de Gooch comme d'ordinaire :

Solution employée au lavage.	Poids de précipité obtenu.	Poids de sodium		Erreur relative.
		trouvé.	calculé.	
				0/0
Acide acétique N/1	201,5	3,33	4,6	— 27,6
Liqueur uranique	206,5	3,41	4,6	— 25,8
Liqueur magnésienne.....	200,0	3,31	4,6	— 28,0

Le précipité n'étant pas stable ne peut être lavé avec un seul des composants du réactif.

3° *Emploi du réactif lui-même.* — En opérant comme dans le cas précédent, avec les mêmes quantités de liqueur titrée et de réactif, en lavant 3 fois par décantation avec 10 cc. de réactif chaque fois, puis 3 fois avec 10 cc. d'alcool, les résultats ont été les suivants :

Poids de précipité obtenu.	Poids de sodium		Erreur relative.
	trouvé.	calculé.	
			0/0
280,0	4,63	4,60	+ 0,65
277,0	4,58	4,60	— 0,43
278,0	4,60	4,60	0
278,0	4,60	4,60	0

seul le lavage du précipité avec le réactif lui-même, suivi du lavage à l'alcool à 95 centièmes, donne donc des résultats satisfaisants.

4° *Emploi du réactif dilué.* — Les essais dans ce sens ont eu un double but : *a*) voir si le précipité est lavable avec un réactif dilué, ce qui procurerait une économie de sel d'urane qui n'est

pas négligeable, *b*) fixer l'influence relative des volumes de liquide à précipiter et de liquide précipitant sur la détermination du sodium.

a) *Influence des quantités relatives de réactif et de solution sodique.* — 2 cc. de NaCl *n*/10 sont précipités par des volumes variables de réactif, le précipité est lavé 3 fois avec 10 cc. de réactif et 3 fois à l'alcool à 95 centièmes, recueilli et pesé sur creuset de Gooch, dans les conditions ordinaires, les résultats ont été les suivants :

cc. de réactif employés.	Poids de précipité obtenu.	Poids de sodium		Erreur relative.
		trouvé.	calculé.	
				0/0
20	275,0	4,55	4,60	— 1,08
20	277,0	4,58	4,60	— 0,43
10	250,0	4,13	4,60	— 10,0
10	228,5	3,79	4,60	— 17,5
10	225,0	3,72	4,60	— 17,1

b) *Lavage du précipité avec le réactif dilué.* — Le lavage du précipité avec le réactif étendu de son volume d'eau donne des résultats analogues aux précédents.

Donc le volume de solution à doser devra être mis en présence d'une quantité dix fois plus grande de réactif pour que la précipitation du sodium soit quantitative.

V. *Substances perturbatrices.* — Aucun des métaux généralement présents dans les cendres de produits organisés ne trouble le dosage : Am, K, Mg, Ca, même en solution normale, ne fournissent de précipité. D'autres métaux, en particulier Ba, Zn, etc., en solution plus ou moins concentrée fournissent des précipités.

Le seul élément perturbateur des cendres de produits organiques est l'acide phosphorique, qui donne, comme on le sait, un précipité de phosphate d'urane, insoluble en milieu acétique. Il importe donc de séparer préalablement l'acide phosphorique.

1° *Séparation à l'état de phosphate de fer.* — Ce procédé, recommandé par Gérard (1), m'a paru trop compliqué pour pou-

(1) P. Gérard, *Thèse Sciences*, Paris 1912, p. 37.

voir être employé avec de petites quantités de sang, aussi ne l'ai-je pas étudié.

2° *Séparation à l'état de phosphate d'urane.* — Puisque le dosage du sodium est basé sur l'emploi d'un réactif uranique, l'idée vient immédiatement d'éliminer l'acide phosphorique par l'emploi d'une solution acétique d'acétate d'urane. Toutefois, étant données les propriétés adsorbantes bien connues des précipités d'urane (1-2), il y avait lieu de se demander si le précipité de phosphate d'urane n'entraînerait pas une partie du sodium.

Dans un tube de centrifugeuse, on introduit une quantité connue d'une solution titrée de sodium et une quantité connue de phosphate d'ammoniaque, puis un excès connue de la liqueur uranique. A) on mélange et on laisse en contact *à froid* jusqu'à floculation, qui se produit en un quart d'heure environ. On centrifuge alors et on prélève une fraction aliquote du liquide limpide, sur laquelle on dose le sodium en appliquant la technique ordinaire. Les résultats ont été les suivants. (Tableau I.)

Les chiffres, sans être aussi bons que ceux obtenus en l'absence d'acide phosphorique sont néanmoins très acceptables, sauf, peut-être, pour les quantités de sodium inférieures à 1 milligramme.

3° *Séparation à l'état de phosphates ammoniaco-magnésien.* — Fiske (3) a proposé cette méthode pour éliminer le phosphate de l'urine, dans un autre but. Pour cela, après neutralisation du liquide par AmOH, il agite un volume connue du liquide avec du carbonate de magnésie en présence de AmCl, filtre et opère le dosage sur une fraction aliquote.

Les essais ont été faits de la façon suivante : dans un tube de centrifugeuse, on introduit un volume connue de NaCl $n/10$, et de PO^4HAm^2 $n/10$, une pincée de magnésie ou de carbonate de magnésie et 1 cc. de AmOH, après agitation occasionnelle durant quelques heures, le mélange est centrifugé et on reprend une fraction aliquote pour le dosage, qui se fait à la manière ordinaire. Le liquide alcalin, tombant dans la solution urano-magnésienne, détermine l'apparition d'un précipité floconneux qui se redissout facilement par agitation. L'acétate triple cris-

(1) R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, C°. édit. française, Paris, Savy, 1891, p. 506.

(2) R. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 1920, t. 3, p. 330-346.

(3) C. H. Fiske, *Jour. biol. chim.*, 1921, t. 47, p. 59-68.

TABLEAU I.

Préparation du liquide déféqué				cc. de liq. déféqué prélevés.	Correspondant à *n* cc. de NaCl N/10.	Poids de ppté trouvé		Poids de sodium		Erreur relative	
cc. de NaCl N/10 employés.	cc. de PO^4Am^2 N/10 employés.	cc. de liq. uranique A.	vol. total du mélange.			I.	II.	trouvé.	calculé.	entre deux dosages.	entre calculé et trouvé.
											0/0
4,0	2,0	4,0	10,0	1,0	0,4	60,5	»	1,001	0,92	»	+ 8,81
2,0	2,0	4,0	8,0	4,0	1,0	138,5	137,5	2,26	2,3	0,72	— 0,72
5,0	2,0	4,0	10,0	2,0	1,0	141,5	142,5	2,37	2,3	1,38	+ 1,03
4,0	2,0	4,0	10,0	5,0	2,0	273,0	283,0	4,6	4,6	3,53	0
5,0	2,0	2,0	9,0	5,0	2,78	371,0	372,5	6,15	6,4	0,4	— 3,9

TABLEAU II.

Préparation du liquide déféqué				cc. du liq. déféqué prélevés.	Correspondant à *n* cc. de NaCl N/10.	Poids de ppté trouvé		Poids de sodium		Erreur relative	
cc. de NaCl N/10 employés.	cc. de PO^4HAm^2 employés.	cc. de AmOH.	vol. total du mélange.			I.	II.	trouvé.	calculé.	entre deux dosages.	entre calculé et trouvé.
										0/0	0/0
4,0	2,0	2,0	8,0	4,0	2,0	275,0	273,0	4,54	4,6	0,72	— 1,30
5,0	1,0	1,0	9,0 (*)	5,0	2,78	377,0	»	6,23	6,39	»	— 2,5
5,0	2,0	2,0	9,0	5,0	2,78	372,0	»	6,15	6,39	»	— 3,7
5,0	2,0	2,0	9,0	2,0	1,11	145,0	152,0	2,45	2,53	4,6	— 3,16
4,0	2,0	2,0	8,0	4,0	2,0	275,0	»	4,55	4,6	»	— 1,08

(*) Dans ce cas, 2 cc. d'eau furent ajoutés au mélange. Les poids sont exprimés en mgr.

tallin précipite ensuite dès qu'on amorce la cristallisation en frottant les parois du vase avec une baguette de verre.

Les résultats ont été les suivants. (Tableau II.)

Ici encore, les résultats, bien que moins bons qu'en l'absence d'acide phosphorique, sont encore parfaitement satisfaisants.

On paraît donc pouvoir se servir indifféremment de l'une ou l'autre méthode pour l'élimination de l'acide phosphorique des liquides à analyser.

Nous avons maintenant tous les éléments voulus pour formuler une technique précise du dosage.

VI. *Technique du dosage.* — En prenant le cas le plus général dans les travaux de biologie, nous considérerons un liquide renfermant des phosphates :

1° *Séparation de l'acide phosphorique.*

A) *Par le procédé à l'urane.* — Introduire dans un tube de centrifugeuse un volume connue de la solution à essayer neutre. Introduire ensuite un excès connue de la liqueur acétique d'acétate d'urane (Liq. A, page 2), mélanger, abandonner jusqu'à floculation nette, centrifuger, prélever une fraction aliquote et continuer le dosage suivant 2°.

B) *Par le procédé au phosphate ammoniaco-magnésien.* — Introduire dans le tube d'une centrifugeuse *a*) un volume connue de la solution à essayer, *b*) un volume connue d'une solution à 10 0/0 de AmCl, *c*) 1 cc. de AmOH concentrée, *d*) une pincée de magnésie. Mélanger par agitation et abandonner en agitant pendant quelques heures. Centrifuger, prélever une fraction aliquote qu'on introduit dans une capsule en silice, évaporer au bain-marie pour chasser l'excès de AmOH, reprendre par quelques centimètres cubes d'eau, précipiter directement dans la capsule par le réactif urano-magnésien et continuer comme en 2°.

2° *Dosage proprement dit.* — Introduire le prélèvement A) dans 10 fois son volume de réactif urano-magnésien. Ou ajouter, suivant le cas, 10 volumes de réactif à la solution aqueuse obtenue dans la capsule en silice, si on a opéré suivant B).

Amorcer la cristallisation par friction avec une baguette de verre sur les parois du vase, le précipité qui se forme sur les parois du vase n'est pas adhérent. Abandonner au moins une demi-heure à la cristallisation, en agitant de temps à autre.

Pendant ce temps tarer un creuset de Gooch, le monter sur fiole à filtration et l'imbiber de réactif urano-magnésien filtré.

Décanter dans le creuset le liquide surnageant le précipité, laisser reposer au moins cinq minutes, puis provoquer l'aspiration de telle sorte que le liquide filtre à la vitesse de 1-2 gouttes à la seconde. Laver le précipité par décantation, en observant les précautions ci-dessus, 3 fois avec le réactif, puis 3 fois avec de l'alcool à 95 0/0 (5 ou 10 cc. chaque fois suivant la quantité de précipité pesé).

Transvaser le précipité sur le creuset au moyen d'alcool, en observant les précautions quantitatives.

Sécher au moins une demi-heure à l'étuve à 110°, refroidir et peser.

La cause d'erreur la plus fréquente provient d'une mauvaise filtration. Bien entendu le liquide qui s'écoule devra être parfaitement limpide, mais il ne faut pas s'inquiéter du précipité qui peut s'y former ultérieurement. Celui-ci provient, sans aucun doute, de l'alcali cédé par le verre de la fiole à filtration, car il se forme beaucoup plus lentement dans les fioles servant depuis un certain temps à ce dosage. En opérant avec quelques précautions dans les conditions indiquées, on obtient toujours de bons résultats.

Travail de laboratoire de chimie de la Faculté de médecine et du Service de prophylaxie mentale de l'Asile Ste-Anne.

N° 71. — Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air; par Maurice NICLOUX.

(18.3.1923.)

Florentin et Vandenberghe ont parfaitement mis au point, dans un travail paru dans ce *Recueil* (1), les techniques respectives du dosage de l'oxyde de carbone par les méthodes à l'acide iodique et au sang.

Que la méthode à l'acide iodique ne soit pas spécifique c'est malheureusement l'évidence même; mais, et c'en est le corollaire tout aussi évident, lorsqu'elle fournit un résultat négatif, ce résultat

(1) Daniel FLORENTIN et H. VANDENBERGHE. Sur le dosage de faibles quantités d'oxyde de carbone dans l'air et les gaz de fumées. *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 316-326. Voir aussi des mêmes auteurs. Critique des méthodes de dosage de l'oxyde de carbone dans l'air et les gaz de fumées. *C. R.*, 1921, t. 172, p. 391.

n'en a que plus de valeur, car on peut conclure sans aucune hésitation à l'absence d'oxyde de carbone, ce qui, au point de vue pratique, présente quelquefois un intérêt considérable.

Que d'autre part la méthode au sang, connue depuis fort longtemps, comme en témoignent les travaux de Vogel (1) et surtout d'Ogier et de Kohn-Abrest (2), soit au contraire absolument spécifique, nul n'y contredira ; aussi est-ce un véritable service qu'ont rendu MM. Florentin et Vandenberghe en décrivant une technique précise de cette méthode, en montrant par les résultats obtenus qu'elle est d'une exactitude et d'une sensibilité satisfaisantes et dont on peut se contenter dans la plupart des cas.

C'est à cette méthode, déjà très simple par elle-même, que j'ai apporté quelques modifications et simplifications de détails qui, m'ayant donné toute satisfaction, ont peut-être intérêt à être connues.

Appareil. — Le petit gazomètre contenant le gaz à examiner, privé d'oxygène, est celui même indiqué par Florentin et Vandenberghe. A savoir : Flacon gradué de 1500, 2000 ou 3000 cc. renfermant l'air à analyser, introduction d'une solution alcaline d'hydrosulfite de soude [sel : 20 gr.; lessive de soude à 36° B : 20 cc.; eau : 80 à 100 cc. pour 1000 à 1500 d'air (3)].

Le tube de Winkler seul diffère : celui de Florentin et Vandenberghe porte un petit robinet à la partie inférieure pour prélever un échantillon de sang, celui que je propose (4) n'a pas de robinet mais sur le parcours de la première ou de la seconde spire se trouve une petite cuve à faces parallèles ayant les dimensions extérieures suivantes : 22 mm. de longueur, 15 mm. de largeur, 15 mm. de profondeur (parois de 1 à $1^{mm},5$).

On peut sur l'une des faces braquer un petit spectroscope à vision directe alors que sur l'autre face, à une certaine distance, on dispose une lampe électrique ou toute autre source lumineuse; le spectre très visible pourra être ainsi examiné dans les meilleures conditions. Inutile d'opérer dans une chambre noire.

La solution sanguine est préparée de la façon suivante : dans

(1) H. W. Vogel. Ueber die Nachweisung von Kohlenoxydgas. *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 792-795 et 1878, t. 11, p. 235-236.

(2) Voir un article récent de ce dernier auteur : E. Kohn-Abrest. L'oxyde de carbone, les combustibles et l'hygiène. *Chimie et Industrie*, 1922, vol. 7, p. 590-605; on y trouvera le détail des essais d'Ogier et Kohn-Abrest.

(3) Voir tous les détails dans le mémoire des auteurs.

(4) Leune, constructeur, 28 *bis*, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (Ve).

une éprouvette de 20 ou 25 cc. on introduit successivement et dans l'ordre :

Eau distillée	18 cc.
Sang (1)	$0^{cc},2$ à $0^{cc},3$
Solution d'hydrosulfite de soude ammoniacale (2)	2 cc.

On mélange et on introduit le contenu de l'éprouvette dans le tube de Winkler. L'hémoglobine sanguine est à l'état d'hémoglobine réduite comme on s'en assure immédiatement par l'examen spectroscopique du sang dans la petite cuve *ad hoc* du tube de Winkler même et qui révèle la bande *unique* de l'hémoglobine.

La marche de l'opération se comprend alors d'elle-même : le gaz, *dépouillé d'oxygène*, délivré par le gazomètre à une vitesse de 600 cc. à l'heure, barbote à travers la solution d'hémoglobine réduite.

Dans ces conditions, dans ce milieu *totalement dépourvu d'oxygène* (3) si le gaz renferme de l'oxyde de carbone, ce dernier se combine à l'hémoglobine et donne de l'hémoglobine oxycarbonée. La simple observation spectroscopique du sang à travers la cuve du tube de Winkler permet de s'en assurer sans aucune autre manipulation. On voit d'abord les bords nets de la bande unique

(1) Nous en donnerons plus bas l'origine.

(2) Préparée, extemporanément dans une petite éprouvette de 5 ou 10 cc. en dissolvant 60 mgr. environ d'hydrosulfite de soude en poudre (mesuré dans une micro-cupule en verre construite à cet effet une fois pour toute) dans 2 cc. d'une solution diluée d'ammoniaque (Eau : 100 cc. Solution concentrée d'ammoniaque à 22° B. : 2 cc.).

(3) On sait qu'il en serait tout autrement si le gaz renfermait de l'oxygène : l'hémoglobine mise au contact d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène se combine avec ces deux gaz en donnant de l'hémoglobine oxygénée et oxycarbonée, il en résulte un état d'équilibre dû à la réversibilité de la réaction $HbO^2 + CO \rightleftarrows HbCO + O^2$ qui est d'ailleurs rigoureusement régie par la loi d'action de masses. On en trouvera la démonstration dans les notes et mémoires suivants : Maurice Nicloux : Les lois d'absorption de l'oxyde de carbone *in vitro*. *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 1425. Id. *in vivo*. *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 363. Maurice Nicloux. Les lois d'absorption de l'oxyde de carbone par le sang *in vitro* et *in vivo*. I. Étude théorique, technique, *Journal de Physiologie et de Pathologie générale*, 1914, t. **16**, p. 145-155. II. Étude expérimentale. Id. 1914, t. **16**, p. 164-177, ainsi que dans une Revue critique sur l'ensemble de la question : Maurice Nicloux. Sur les combinaisons de l'hémoglobine avec les gaz : oxygène, oxyde de carbone, mélange de ces deux gaz. Nature de ces combinaisons et discussions sur les réactions d'équilibre qui leur donnent naissance. *Bulletin de la Société de Chimie biologique*, 1919, t. **1**, p. 114-145.

de l'hémoglobine s'estomper puis s'éclaircir en son milieu, on note à ce moment le volume qui a circulé : c'est, en effet, le point de départ de l'apparition des deux bandes de l'hémoglobine oxycarbonée qui deviennent d'une netteté parfaite si l'on prolonge le barbotage un peu plus longtemps.

Sang. — Le choix du sang n'a pas une très grande importance, celui de n'importe quel mammifère convient, il y a un intérêt pourtant à se servir toujours d'*un même échantillon*. J'y suis parvenu très facilement de la façon suivante. Le sang, ordinairement de bœuf, aussi frais que possible, est additionné du 1/10 de son volume d'alcool à 95° : on versera l'alcool dans le sang très lentement et en agitant de manière à éviter une coagulation possible des matières albuminoïdes.

Le sang, ainsi fixé en quelque sorte, abandonné dans un flacon, à la température du laboratoire, est imputrescible; le pigment toutefois, après un temps variable de quelques jours ou de quelques semaines, se transforme en totalité ou partie en méthémoglobine, ce qui n'a pratiquement aucune importance, car l'hydrosulfite, au moment de la préparation de la solution sanguine destinée à être introduite dans le tube de Winkler, transformera instantanément la méthémoglobine en hémoglobine.

J'ai dit que le sang traité par le dixième de son volume d'alcool n'était le siège d'aucun phénomène putréfactif; en fait, j'en ai conservé ainsi pendant des mois entiers et j'ai pu, en février 1923, avec un échantillon de sang de bœuf datant de *septembre 1921*, dont l'hémoglobine était entièrement transformée en méthémoglobine, répéter une expérience de contrôle et obtenir un chiffre tout à fait voisin de celui donné par un sang récent.

Résultats. — Nous avons préparé des mélanges d'oxyde de carbone et d'air de titre connu (1), et noté le volume d'air nécessaire pour obtenir l'apparition des bandes. En nous servant des nombres ainsi obtenus, nous avons construit une courbe (2) qui permet, inversement, de déterminer la quantité d'oxyde de carbone dans une atmosphère déterminée, lorsqu'on connaît le volume d'air nécessaire pour obtenir l'apparition des bandes de l'hémoglobine oxycarbonée.

(1) Le mieux est de préparer à partir d'un gaz aussi pur que possible des mélanges de CO et d'air à 1 0/0 environ dont on prend ensuite les volumes convenables pour obtenir des mélanges compris entre 1/100.000 et 50/100.000.

(2) Six points correspondant à des mélanges à 2, 5, 10, 15, 20, 50/100000 suffisent amplement à déterminer la courbe.

Avec trois appareils différents, que je désigne par I, II et III, nous avons obtenu des courbes différentes, la première reproduisant celle construite d'après les données numériques de Florentin et Vandenberghe, la seconde s'en rapprochant, la dernière en différant sensiblement; voici d'ailleurs les chiffres :

Teneur en CO de l'air initial (en 100000e).	Volume de l'air privé d'oxygène			
	Chiffres de Florentin et Vandenberghe.	Appareil I.	Appareil II.	Appareil III.
1	2200	2100	—	—
2	1300	1300	1500	—
3	1050	1000	1230	—
5	630	650	900	1300
10	365	350	500	650
15	270	260	330	400
20	225	210	275	310
30	180	180	230	300
50	145	140	200	250

La différence entre ces chiffres n'a rien qui doit étonner; en effet, le diamètre des spires du tube de Winkler, leur inclinaison, la fréquence et par suite le volume des bulles délivrées par le tube capillaire à l'entrée du tube de Winkler, le diamètre de ce tube capillaire, l'absence ou la présence d'une mousse constituée par les bulles conservant leur individualité et présentant ainsi au sang une surface énorme, l'appréciation de l'apparition des bandes, la position de la cuve dans la spire, sans compter le spectroscope lui-même qui peut présenter un spectre plus ou moins étalé, autant de facteurs qui influent à des degrés divers sur les résultats.

Quoiqu'il en soit, et c'est là vraiment le point important, en opérant toujours dans les mêmes conditions : même tube, même sang, même spectroscope, le même opérateur obtient des résultats remarquablement concordants qui lui permettent de construire aisément la courbe dont il a été parlé plus haut.

En résumé, la méthode au sang est une méthode exacte et sensible pour déceler et doser l'oxyde de carbone dans l'air; elle est spécifique. L'emploi du tube de Winkler, modifié comme je l'ai indiqué, et d'un échantillon de sang rendu imputrescible par l'addition du dixième de son volume d'alcool, simplifient d'une part la technique et d'autre part en permettant des essais rigoureusement comparatifs, précisent davantage les résultats analytiques.

(Institut de Chimie biologique. Faculté de Médecine de Strasbourg.)

N° 72. — Sur deux données analytiques concernant le gaz de l'éclairage : détermination du pouvoir comburivore, dosage de l'azote, par Maurice NICLOUX.

(18.3.1923).

Le pouvoir comburivore a été défini par A. Grebel (1), comme le « *nombre de volumes d'air nécessaire à la combustion parfaite d'un volume de gaz* ». Comme le fait remarquer cet auteur « c'est un rapport si l'on a soin de ramener ces volumes à la même température et à la même pression, déduction faite de la tension de la vapeur d'eau ».

Cette donnée est non seulement importante pour les constructeurs et industriels qui doivent connaître la quantité de comburant nécessaire à la combustion complète afin de pouvoir régler exactement l'admission de l'air aux brûleurs, de leurs appareils d'utilisation. Mais à notre avis, et surtout si l'on y ajoute la notion de l'acide carbonique produit, elle doit intéresser l'hygiéniste qui devra nécessairement en tenir compte dans les cas où les produits de combustion du gaz de l'éclairage seraient déversés, non au dehors, mais dans la pièce où a lieu la combustion.

Si l'on connaissait la composition exacte du gaz de l'éclairage il est clair que des calculs très simples permettraient de déterminer rapidement le pouvoir comburivore, malheureusement, cette donnée fait actuellement défaut; on possède bien une analyse remarquable due à Lebeau et Damions (2), mais elle date de 1913, et l'on sait quelles profondes modifications la guerre a apporté à la fabrication du gaz de l'éclairage. Quant à l'analyse parue dans l'ouvrage récent de Sainte-Claire Deville (3), il n'est pas particulièrement spécifié qu'elle date d'après guerre; l'une et l'autre de ces analyses ont été faites sur le gaz de l'éclairage de Paris ou de la région parisienne.

Quoi qu'il en soit, il me parait intéressant de reproduire ici les deux analyses. On y trouvera pour chacun des constituants du gaz

(1) A Grebel. Sur un comburimètre et un contrôleur pour le gaz, système Grebel-Welter, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1285.

(2) P. Lebeau et A. Damiens. Sur la composition du gaz d'éclairage, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 4e S., t. **13**, p. 563-565.

(3) Emile Sainte-Claire Deville, *Manuel de chimie gazière*. 1 vol. in-8°, 208 pages, 60 figures, 1921, Dunod, Paris éd. (Voir l'analyse p. 97).

— et par suite pour le gaz même — le volume, calculé, d'oxygène consommé et d'acide carbonique produit.

Constituants du gaz.	D'après Lebeau et Damiens			D'après Ste-Claire Deville		
	Proportion p. 100 vol.	Oxygène consommé.	Acide carbonique produit.	Proportion p. 100 vol.	Oxygène consommé.	Acide carbonique produit.
Oxygène	0.04	—	—	0.5	—	—
Oxyde de carbone	5.66	2.83	5.66	8.35	4.17	8.35
Hydrogène	54.08	27.04	—	50.89	25.45	—
Azote	3.47	—	—	0.87	—	—
Acide carbonique	1.81	—	1.81	1.88	—	1.88
Méthane	28.59	57.18	28.59	33.03	66.06	33.03
Ethane	0.75	2.62	1.50	Non déterminé	—	—
Propane	0.12	0.60	0.36	id.	—	—
Butane	0.014	0.09	0.056	id.	—	—
Carbures acétyléniques.	0.096	0.24	0.192	id.	—	—
Propylène et homologues	0.48	2.28	1.44	1.29	6.12	3.87
Ethylène	2.12	6.36	4.24	2.00	6.00	4.00
Vapeur de benzol (1)	1.00	7.50	6.00	1.19	8.93	7.14
Autres vap^{rs} (H^2O, etc.).	1.77	—	—	—	—	—
Total	100.00	106.74	49.85	100.00	116.73	58.27

(1) L'analyse de Lebeau et Damiens porte : « Vapeurs (par différence), eau, benzol, etc. 2,77. » J'ai, dans le tableau, compté le benzène pour 1 0/0, chiffre ordinairement admis et fait figurer la différence 1,77, sous la rubrique : autres vapeurs, H^2O, etc.

De ce tableau il est facile de déduire, l'air renfermant 21 0/0 d'oxygène, et la quantité d'oxygène consommé étant respectivement de 106,7 et de 116,7, que le volume d'air nécessaire pour brûler 100 volumes de gaz d'éclairage, ce qui est la définition même du pouvoir comburivore, est respectivement de :

508 et de 553 (1)

(1) Pour éviter l'emploi de chiffres décimaux, je me permets de définir le pouvoir comburivore comme le volume d'air nécessaire pour brûler *100 volumes* de gaz.

suivant que l'on se sert des chiffres que fournit l'analyse de Lebeau et Damieus, ou celle de E. Sainte-Claire Deville.

J'ajoute, pour ce qui est de l'acide carbonique, que, à peu de chose près, la quantité de ce gaz produite par la combustion est la moitié du volume d'oxygène consommé.

Première technique.

Détermination expérimentale du pouvoir comburivore. — Il repose sur le principe suivant : Si à un volume d'air déterminé renfermant, par conséquent, un volume déterminé d'oxygène, on ajoute une certaine quantité de gaz d'éclairage de telle façon que l'air soit en excès, et qu'on en assure la combustion, l'oxygène n'est qu'en partie utilisé. Si ensuite on détermine l'excès d'oxygène, la différence entre la quantité primitive de ce gaz, apportée par l'air, et l'excès, donnera l'oxygène consommé ; on en déduira facilement le pouvoir comburivore.

Appareil. — Il est extrêmement simple (1). Une ampoule d'un volume de 45 cc. est continuée à sa partie inférieure par un tube gradué en 1/5 de centimètre cube de manière que le volume total soit de 70 cc. On commence par y introduire de l'air, que l'on mesure sur une cuve à eau à température constante (2), puis on ajoute le gaz de l'éclairage, la différence des deux lectures donne le volume du gaz. Après quoi on porte le gaz sur l'inflammateur de Gréhant (3) constitué par un fil de platine pouvant être porté au rouge. On fait détoner, on absorbe l'acide carbonique par la potasse en notant les volumes successifs, on absorbe l'oxygène par l'hydrosulfite de soude, alcalinisé par de la potasse ou de la soude, on note enfin le dernier volume et la différence des deux lectures donne l'oxygène restant. On en déduit facilement l'oxygène consommé.

Toutes les manipulations se font, comme il a été dit, sur la cuve à eau, les réactifs sont introduits dans la cloche au moyen de tubes d'un diamètre un peu inférieur, on la ferme avec le doigt ou un bouchon de caoutchouc et on agite jusqu'à ce que l'action du réactif soit complète.

Deux exemples suffiront pour faire comprendre aisément la

(1) Leune, constructeur, 28 *bis*, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5e).

(2) Obtenue par le courant d'eau de la canalisation arrivant à la partie inférieure tubulée d'une grande éprouvette et se déversant à la partie supérieure.

(3) Leune, constructeur, 28 *bis*, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5e).

série des manipulations, l'un se rapportant au gaz d'éclairage de Strasbourg, l'autre au gaz d'éclairage de Paris.

I. *Gaz d'éclairage de Strasbourg.* — Le gaz est d'abord débarrassé d'acide carbonique, 3,6 0/0, et d'oxygène, 3 0/0 (au total 6,6 0/0 de ces gaz) respectivement par la potasse et l'hydrosulfite de soude alcalin, on fait ensuite les manipulations accompagnées des lectures suivantes :

Air.....	53.6	⟶	O^2 :	11.25
+ Gaz.....	64.5	Gaz : 10.9		
Explosion.....	51.5			
KOH.....	47.2	CO^2 : 4 3		
Hydrosulfite alc.....	45.4	O^2 restant	→	1.8
		O^2 consommé...		9.46

Ceci pour $10^{cc},9$ de gaz représentant :

$$10.9 \times 100 \; ; \; 93.4 = 11.67 \text{ de gaz primitif}$$

Soit :

Pour 100 de gaz brûlé : 80.9 d'oxygène consommé.

II. *Gaz d'éclairage de Paris.* — Le gaz est d'abord débarrassé d'acide carbonique, 2,32 0/0, et d'oxygène, 1,68 0/0 (au total 4 0/0 de ces deux gaz) comme il est dit plus haut.

L'expérience fournit les données suivantes :

Air.....	57.9	⟶	O^2 :	12.15
+ Gaz.....	65.7	Gaz : 7.8		
Explosion.....	54.6			
KOH.....	51.25	CO^2 : 3,35		
Hydrosulfite alc....	46.8	O^2 restant	→	4,45
		O^2 consommé...		7.70

Ceci pour $7^{cc},8$ de gaz représentant :

$$7.8 \times 100 : 96 = 8.12 \text{ de gaz primitif}$$

Soit :

Pour 100 de gaz brûlé : 94.9 d'oxygène consommé.

De ces données on déduit respectivement :

Pouvoir comburivore du gaz d'éclairage de Strasbourg	365
— — — de Paris.....	452

Un calcul simple montre que les quantités d'*acide carbonique produit* sont respectivement :

Pour 100 volumes de gaz brûlé,	Strasbourg	36,8
— — —	Paris	41,2

Dosage de l'azote. — Les nombres qui viennent d'être relatés diffèrent très sensiblement de ceux calculés d'après la composition du gaz de l'éclairage, qu'il s'agisse des analyses de Lebeau et Damiens ou de E. Sainte-Claire Deville, et ceci est surtout vrai pour le gaz de Strasbourg; la raison devrait en être cherchée dans la proportion plus ou moins grande d'azote que devrait renfermer le gaz de l'éclairage, et c'est dans ce sens que j'ai poursuivi mes recherches.

Si l'on considère les tableaux d'analyse de la page 824 on voit que la quantité d'azote contenu dans le gaz de l'éclairage est faible, 3,47 0/0 d'après Lebeau et Damiens, 0,87 0/0 d'après E. Sainte-Claire Deville.

A la vérité Leboau et Damiens ont bien donné un chiffre plus élevé : 8,09, pour un gaz de la région parisienne (Arcueil) et ces auteurs ayant trouvé en même temps 0,85 0/0 d'oxygène avaient pensé à une introduction d'air accidentelle et proposé d'interpréter l'analyse de la façon suivante :

Air.....	4,25	Azote.....	4,69

Quant au chiffre fourni par Sainte-Claire Deville, 0,87 0/0, il est extrêmement faible.

La détermination du pouvoir comburivore au moyen de la cloche décrite plus haut permet de déterminer la quantité d'azote contenu dans le gaz analysé sans aucune manipulation supplémentaire.

En effet, le gaz brûlant avec un excès d'air donne de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, la vapeur d'eau disparaissant, et l'acide carbonique étant absorbé au cours de l'analyse il ne reste plus dans la cloche qu'un mélange d'azote et d'oxygène ; celui-ci étant à son tour absorbé par de l'hydrosulfite de soude alcalin pour déterminer l'excès d'oxygène (voir plus haut) il ne reste plus dans la cloche que l'azote, lequel a deux origines : l'azote apporté par l'air, l'azote apporté par le gaz lui-même. Comme l'on connaît évidemment la quantité apportée par l'air, puisque l'on connaît le volume d'air, on en déduit facilement la quantité apportée par le gaz.

Si l'on applique ce raisonnement aux deux échantillons de gaz, dont nous avons donné les détails d'analyse, on trouve :

Gaz de Strasbourg :

Volume de gaz restant dans la cloche après l'absorption de O^2 (Voir plus haut)		45.4
Volume d'air primitif	53.6	
Volume d'azote correspondant (79 p. 100)		42.35
Azote du gaz		3.05

Ceci pour 11.67 de gaz primitif. **Pour 100 : 26.2.**

Gaz de Paris :

Volume de gaz restant dans la cloche après l'absorption de O^2		46.8
Volume d'air primitif	57.9	
Volume d'azote correspondant (79 p. 100)		45.75
Azote du gaz		1.05

Ceci pour 8.12 de gaz primitif. **Pour 100 : 12.9**

D'autres analyses faites sur le gaz de Strasbourg à des époques différentes m'ont donné des chiffres très variables, en voici quelques-uns : 31,6, 30,9, 26,2, 24,9, 23,5, 23,5.

Ces chiffres sont, comme on le voit, très élevés, si élevés, du moins en ce qui concerne quelques échantillons du gaz de Strasbourg, que j'ai cru tout d'abord à une erreur expérimentale. D'autre part, je le mentionne tout de suite, les résultats fournis par cette méthode de dosage essentiellement indirecte sont susceptibles — en raison des multiples absorptions successives et de l'emploi de réactifs divers, qui déplacent plus ou moins les gaz dissous de l'eau — de causes d'erreur, sans doute faibles, mais qui s'ajoutent au cours des manipulations et l'on peut dire dans le même sens. Or, la quantité d'azote *apportée par le gaz* est faible en *valeur absolue* puisque l'on n'opère que sur quelques centimètres cubes de gaz, de sorte qu'une erreur de lecture de 1 ou 2 dixièmes de cc. influence déjà, d'une façon qui n'est pas négligeable, le pourcentage calculé de l'azote. Il fallait donc s'assurer de la réalité de ces chiffres élevés d'azote par l'emploi d'une autre méthode d'analyse ; c'est ce que j'ai fait.

Emile Sainte-Claire Deville dans son « Manuel de chimie gazière » décrit la technique du dosage de l'azote libre dans le gaz d'éclairage (1) : c'est la méthode de Dumas du dosage de l'azote employée couramment en chimie organique, appliquée au gaz. Un volume connu de gaz 200, 500 ou 1000 cc. de gaz suivant la richesse présumée du gaz en azote « passe dans un tube de quartz fondu de 60 centimètres de longueur, de $2^{cm},5$ de diamètre extérieur contenant une quantité notable *d'oxyde de cuivre que l'on chauffe au rouge franc* » l'azote est recueilli dans une burette de Dupré.

J'ai employé cette méthode, mais en suivant la technique de Pregl (2) et en me servant du micro-azotomètre de cet auteur (3); 2 cc. à $2^{cc},5$ de gaz suffisent. La technique de micro-Dumas est extrêmement simple, elle consiste, comme en macro-analyse, à effectuer une combustion en présence d'oxyde de cuivre, dans un courant d'acide carbonique. J'ai employé un tube de quartz de 11 mm. de diamètre, de 40 cm. de longueur, dont l'oxyde est chauffé sur une longueur de 30 cm. (4).

L'application au gaz de l'éclairage ne pouvait présenter aucune difficulté; la seule qui m'ait, cependant, retenu quelque temps a été l'introduction, en dérivation, si j'ose m'exprimer ainsi, du gaz à analyser sur le courant continu de CO^2 qui, venant d'un appareil de Kipp, passe par le tube à oxyde de cuivre et aboutit finalement au micro-azotomètre. Cette introduction devait se faire sans qu'il y ait le moindre espace nuisible, qui, constitué par de l'air, aurait naturellement faussé tous les résultats. J'y suis arrivé très simplement do la façon suivante :

En amont du tube de quartz je place un tube de verre en T; les deux branches horizontales du T sont, l'une en communication avec le tube de quartz, l'autre avec l'appareil de Kipp ou plus exactement avec l'excellent robinet différentiel de Thivolle-Welter (5) qui, lui-même, est relié à l'appareil de Kipp. La

(1) *Loc. cit.*, p. 92.

(2) Ces techniques de micro-analyse élémentaire sont employées couramment dans mon Institut depuis deux ans; mon élève et préparateur a fait la traduction de l'ouvrage de Fr. Pregl, *Die quantitative organische Mikroanalyse d'après la deuxième édition allemande*. Cette traduction est sous presse. (Les Presses Universitaires, éditeurs à Paris.)

(3) Outillage construit par Poulenc frères, 122, bd Saint-Germain, Paris (6e).

(4) Le double de la longueur chauffée d'après la technique de Pregl, on en verra la raison plus bas.

(5) Poulenc frères, constructeurs, 122, bd Saint-Germain, Paris (6e).

branche verticale du T, qui regarde le bas, est munie d'un robinet de verre et sa partie terminale est rodée ; à celle-ci vient s'adapter la partie femelle d'un rodage qui termine une petite cloche de 6 à 7 cc. de capacité munie d'un robinet. On comprend alors facilement la manipulation. On allume la grille, le courant de CO^2 parcourt tout l'appareil et notamment la branche horizontale du T dont, à l'avance, on a eu soin de remplir d'eau toute la *partie verticale*, la partie au-dessous du robinet y compris, les bulles dans l'azotomètre deviennent microscopiques d'après la définition qu'en a donné Pregl. A ce moment, on adapte au tube en T la petite cloche qui contient le gaz exactement mesuré (2), et fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre en communication avec un petit flacon tubulé rempli d'eau. On ouvre les deux robinets, celui du T en grand, celui de la cloche très peu, on élève le flacon tubulé de manière à assurer l'écoulement du gaz en 3 minutes environ, en même temps que passe le courant extrêmement lent de CO^2, réglé par le robinet de Thivolle-Welter. L'eau, finalement, ayant déplacé tout le gaz, remplit la partie verticale du T réalisant les conditions primitives. Comme *on voit* tout ce qui se passe, on est ainsi assuré qu'il n'y a pas eu la moindre introduction d'air. J'ajoute que pour rassembler la petite quantité d'eau qui vient de la branche verticale du T au moment de l'introduction du gaz, la branche du T, côté aval, porte une petite boule destinée à la recevoir.

La conduite de la combustion est faite rigoureusement suivant la technique de Pregl, la vitesse du courant gazeux, notamment, ne dépasse pas une bulle par 2 secondes, elle est considérée comme terminée dès que les bulles sont redevenues microscopiques. Pour éviter tout calcul résultant de différences de température, on fait passer le gaz de l'azotomètre — le petit entonnoir qui le termine à sa partie supérieure au-dessus du robinet sert à cet effet de petite cuve à eau — dans un tout petit tube, et de là dans le micro-eudiomètre, où il est mesuré sur la cuve à eau, à la *même température* que le gaz mis en expérience.

La durée totale de l'opération est de 35 minutes environ.

Voici quelques résultats d'analyses faites, en ce qui concerne le

(2) Cette mesure est faite dans mon micro-eudiomètre, à 1/500 de cc. près. Voir pour les détails : Maurice Nicloux, Eudiomètre pour de petites quantités de gaz. Applications, *C. R. Soc. biol.*, 1921, t. 85, p. 118. — *Idem.* Microdosage de l'oxyde de carbone dans le sang, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 286-296.

gaz de Strasbourg, à des dates comprises entre le 1er décembre 1922 et le 1er février 1923. J'y ajoute à titre comparatif, et quand cela a été fait, les chiffres de macro-analyse obtenus sur les mêmes prélèvements :

	Volume de gaz cc.	Volume d'azote cc.	N p. 100.	N p. 100 Macro-analyse dans le tube décrit.
Gaz de Strasbourg.	1.89	0.56	29.6	30.9
	2.30	0.705	29.3	31.6
	2.09	0.52	24.7	»
	2.04	0.58	28.3	»
	1.97	0.545	27.8 (1)	»
	2.06	0.57	27.65 (1)	»
Gaz de Paris. Même échantillon.	2.105	0.212	10.1 (2)	12.9
	2.265	0.215	9.5	12.9 (3)

Ces résultats fournis par la micro-analyse aussi corrects qu'ils paraissent être, je ne les ai pas, cependant, tenus comme définitifs. On sait combien il est difficile d'effectuer la combustion du méthane par l'oxyde de cuivre (4), j'ai donc recherché ce gaz dans le gaz compté comme azote dans l'azotomètre, opération rendue extrêmement facile par l'emploi de mon micro-eudiomètre. J'en ai toujours trouvé, malgré l'emploi de deux brûleurs chauffant une colonne d'oxyde de cuivre de 30 centimètres ; les quantités oscillent entre 0cc,01 et 0cc,025, très faibles, par conséquent, elles n'influencent pas d'une façon appréciable les résultats qui se trouvent ainsi complètement justifiés.

(1) Même échantillon de gaz.

(2) Petit excès par rapport à la seconde analyse faite sur le même échantillon de gaz, certainement dû à un peu de méthane non brûlé (voir plus bas).

(3) Les résultats de macro-analyses faites avec la cloche sont, on le voit, supérieurs à ceux fournis par la microanalyse; j'en ai donné plus haut les raisons.

(4) C'est même un moyen de séparation d'avec l'hydrogène qui, lui, est facilement brûlé. Voir E. Sainte-Claire Deville, *loc. cit.*, p. 88. J'en ai eu, d'ailleurs, pour ma part, la démonstration très nette : Ayant fait passer 2 cc. de gaz de l'éclairage de Strasbourg sur une colonne d'oxyde de cuivre de 145 mm. de longueur (Longueur d'un brûleur de l'appareillage de Pregl), j'ai recueilli, dans le micro-azotomètre 0cc,9 d'un gaz qui, additionné d'un peu d'oxygène dans le micro-eudiomètre, a parfaitement détoné, il renfermait 0cc,32 de formène, ou calculé comme tel, ce qui est, je crois, tout à fait correct ; c'est là, on le voit, une proportion considérable.

Deuxième technique.

La seconde technique que je vais décrire diffère peu de celle exposée précédemment, elle est à un certain point de vue plus simple encore ; elle est plus exacte en ce qui concerne le dosage de l'azote.

Principe. — Comme plus haut, on ajoute au gaz un volume d'oxygène déterminé, en excès, mais cette fois sous forme d'oxygène pur et non d'air, on fait détoner dans l'eudiomètre de Gréhant, puis on mesure CO^2 ; le résidu est un mélange d'azote et d'oxygène, on ajoute de l'hydrogène, on fait détoner, on détermine ainsi l'excès d'oxygène.

Ces données fournissent tous les éléments du calcul du pouvoir comburivore, et de la quantité d'azote contenu dans le gaz.

Appareils. — Deux générateurs d'oxygène pur et d'hydrogène pur sont nécessaires.

Les appareils de Kipp, même d'un petit modèle, sont relativement encombrants et ne répondent pas au but particulier de se procurer quelques centimètres cubes de gaz pour une analyse.

J'ai employé, avec une légère modification que je vais indiquer, l'élégant petit appareil décrit et figuré dans l'ouvrage de Denigès (1).

On introduit dans un flacon à large ouverture, de 1 litre par exemple, de l'eau (préparation de l'oxygène), de l'acide sulfurique étendu tenant en dissolution un peu de sulfate de cuivre (préparation de l'hydrogène) ; au centre et pénétrant dans le flacon on place un tube de fort diamètre rétréci à la partie inférieure et qui contient d'abord des fragments ou des billes de verre, puis de l'oxylithe (préparation de l'oxygène) ou du zinc grenaillé pur (préparation de l'hydrogène). Le tube est fermé par un bouchon à un trou, dans lequel passe un tube droit muni d'un robinet effilé à sa partie supérieure ; cette partie du tube située au-dessus du robinet passe dans l'ouverture centrale d'une tulipe servant de cuve à eau qui ne fait qu'un avec le tube, grâce à un bouchon de caoutchouc à un trou qui l'oblitère tout en laissant passer le tube effilé amenant le gaz dans la cuve à eau ainsi improvisée.

Un bouchon cannelé maintient le tube intérieur au centre du

(1) G. Denigès. Précis de Chimie analytique, 1 vol. in-8°, 1155 pages. 156 figures, 1920, Maloine éditeur. Paris. Voir p. 44, fig. 90.

flacon pour assurer la rigidité de l'appareil sans interdire l'accès de l'air.

Le gros avantage d'un tel dispositif c'est qu'il n'y a pratiquement pas, dans l'appareil, d'espace nuisible ; dès que l'air a été chassé par qques instants de fonctionnement le gaz est pur, et, par ailleurs, reste toujours sous pression. Quand on désire les quelques centimètres cubes de gaz nécessaires à l'analyse, on ouvre le robinet, on en laisse échapper quelques bulles puis on recueille dans la cloche *ad hoc* ; après quoi on ferme le robinet, et l'appareil est à nouveau prêt à fonctionner.

L'oxygène et l'hydrogène ainsi préparés sont, comme je m'en suis assuré par l'analyse eudiométrique, pratiquement purs : 99,5 à 100 0/0.

Avec les deux générateurs, il suffit pour pratiquer une analyse d'avoir à sa disposition l'eudiomètre de Gréhant dont l'inflammateur est celui décrit plus haut et dont les cloches sont de simples cloches graduées cylindriques (1).

Rien ne peut mieux donner une idée de la simplicité de cette analyse que la suite des chiffres relatant l'une d'elles (gaz d'éclairage de Strasbourg).

Gaz privé de CO^2 (2,9 0/0) et d'oxygène (3,1 0/0), au total 6 0/0.

Gaz.....	9	soit $9 \times 100 : 94 = 9^{cc},5$ de gaz primitif	
+ O^2.....	18,95	O^2 : 9,95	
Explosion..	7,9		
KOH	4,25 (2)	CO^2 : 3,65	Pour 100 de gaz comburé : 38,5
+ H^2.....	14,8		
Explosion..	9,05		
Réduction..	5,75	O^2 (excès) : 1,92	

On en tire :

Oxygène consommé : 9,95 — 1,92 = 8,03

Soit : **Pour 100 de gaz : 84,6**

et :

Azote du gaz : 4,25 — 1,92 = 2,33

Soit : **Pour 100 de gaz : 24,5**

On en déduit finalement :

Pouvoir comburivore : 403

(1) Leune, constructeur, 28 *bis*, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.

(2) Dans ce résidu ne se trouvent plus que l'azote contenu dans le gaz avec l'oxygène en excès dont on va justement déterminer la quantité en ajoutant un excès d'hydrogène, faisant exploser, et prenant le tiers de la réduction.

On peut simplifier encore ce mode opératoire si l'on n'a en vue que le dosage de l'azote. Dans ce cas, il suffit de mesurer le gaz primitif tel qu'il sort de la canalisation, de faire détoner avec un excès d'oxygène et d'absorber l'acide carbonique par la potasse, sans faire d'autre mesure que le dernier volume constitué par l'azote et l'oxygène en excès ; de déterminer ensuite cet excès d'oxygène par l'addition d'hydrogène (en petit excès) suivie de l'explosion du mélange. Le tiers de la réduction représente l'oxygène.

Voici les résultats d'une analyse faite (en double) en suivant ce procédé, elle concerne toujours le gaz d'éclairage de Strasbourg. Je souligne, en caractères gras, le volume représentant l'ensemble : *azote du gaz + oxygène en excès.*

I		II
Gaz	9,5	8,5
+ O^2	19,5	17,9
Expl. puis KOH	**5,2**	**5,35**
+ H^2	14,4	17,8
Explosion	6,6	8,8
Réduction	7,8	9,0
On en déduit :		On en déduit :
Oxygène = 2,6		Oxgène = 3
N = 5,2 — 2,6 = 2,6		N = 5,35 — 3 = 2,35
Soit : **N pour 100 : 27,4**		Soit : **N pour 100 : 27,6**

Le dosage de l'azote ainsi pratiqué ne demande que quelques minutes, il est d'une simplicité extrême.

Quant aux résultats, ils sont tout à fait satisfaisants, comme on peut s'en assurer en les comparant à ceux fournis par la méthode de Pregl ; les différences sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

Conclusions.

La détermination du « pouvoir comburivore » donnée simple et d'un intérêt pratique réel, défini comme le volume d'air nécessaire pour assurer la combustion complète du gaz de l'éclairage, peut être faite rapidement et aisément, au moyen d'un appareil constitué par une simple cloche graduée, où l'on provoque la combustion d'un volume déterminé de gaz, en présence d'un volume

déterminé d'air. Il oscille, autour de 380 à 400 pour le gaz de Strasbourg, de 450 pour le gaz de Paris.

Le dosage de l'azote, soit par la micro-méthode de Pregl, soit par endiométrie indirecte, est simple et rapide. Les analyses, faites sur les gaz de Paris et de Strasbourg, ont montré une augmentation de la proportion de ce gaz par rapport à celle d'avant-guerre. A Paris, cette augmentation n'est pas trop considérable. A Strasbourg, elle est véritablement exagérée; si l'on ajoute en effet, aux 24 à 30 0/0 d'azote trouvé à l'analyse la quantité à peu près constante de 6 à 7 0/0 de gaz, également non-combustibles, constitués par l'ensemble acide carbonique et oxygène, cela fait un total de 30-31 jusqu'à 36-37 volumes de gaz impropres à la combustion pour 100 volumes livrés à la consommation; c'est évidemment beaucoup trop.

Je me propose de poursuivre et d'étendre ces recherches.

Institut de Chimie biologique. Faculté de Médecine de Strasbourg.

N° 73. — Les principes généraux de la molybdo-manganimétrie, par Georges FONTÈS et Lucien THIVOLLE.

(18.3.1923.)

Nous avons récemment décrit une nouvelle méthode de dosage des sucres réducteurs (1) comportant essentiellement un dosage manganimétrique de l'oxydule de cuivre par l'intermédiaire du bleu de molybdène. Cette méthode précise et simple permet de doser des quantités de sucre de l'ordre du 1/10e et même de 1/100e de mgr. Depuis lors nous avons vu qu'un grand nombre de corps donnant du bleu de molybdène, étaient susceptibles d'être dosés par le même procédé et nous avons étudié en détail les différentes réactions entrant en jeu dans ce dosage.

Nous proposons le terme nouveau de molybdomanganimétrie pour désigner d'une façon précise la manganimétrie s'effectuant par l'intermédiaire du bleu de molybdène. Comme nous allons le démontrer, il s'agit là d'une méthode essentiellement microanaly-

(1) G. Fontès et L. Thivolle. Méthode de microdosage manganimétrique du glucose. Application au sang et au liquide céphalo-rachidien (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1921 ; t. 3, p. 226-237.

(2) G. Fontès et L. Thivolle. Méthode de microdosage manganimétrique du lactose. Application au lait (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 23-42.

tique n'exigeant que l'outillage courant du laboratoire le plus médiocrement doté.

I. *Réactifs.*

Le réactif essentiel du dosage est le réactif molybdique phosphorique préparé selon la formule suivante :

Prendre :

Molybdate d'ammoniaque	40 gr.
Lessive de soude ($d = 1,36$)	60 cc.

Ajouter environ 100 cc. d'eau, porter et maintenir à l'ébullition jusqu'à disparition complète de l'ammoniaque. Refroidir. Ajouter environ 200 cc. d'eau puis acide phosphorique ($d = 1,38$) 200 cc. Faire bouillir soigneusement environ 15 minutesr Refroidir, compléter à 1000 cc. avec de l'eau.

Ce réactif est ainsi constitué par une solution phosphorique d'anhydride molybdique MoO^3.

Le second réactif est une solution de permanganate de potasse à $0^{gr},08$ 0/00. Dans la pratique on dispose d'une solution stock à 8 0/00 qu'on dilue 100 fois au fur et à mesure des besoins.

II. *Principes de la molybdo-manganimétrie.*

Le réactif molybdique-phosphorique agissant sur un corps réducteur, en nature ou en solution, l'oxyde. L'anhydride molybdique qu'il contient se transforme en un mélange de sous-oxydes de molybdène possédant une belle couleur bleue. On a décrit un grand nombre de ces sous-oxydes : MoO^2, Mo^2O^3, Mo^2O^5, Mo^3O^8. La plupart sont bleus; d'autres, comme Mo^2O^3, sont bruns; d'autres enfin sont rouges. On obtient facilement ces dernières colorations en ajoutant un excès de réducteur au réactif molybdique phosphorique.

Pratiquement nous n'avons jamais dépassé le stade du bleu, lequel est probablement constitué par le bleu décrit par Guichard (1) et qui serait un molybdate de bioxyde de molybdène :

(1) Guichard. Sur les propriétés du bleu de molybdène (*C. R.*, 1900, t. **131**, p. 419.

MoO^2, $4MoO^3$, $6H^2O$. Ce bleu est colloïdal, très soluble dans l'eau, assez stable en milieu acide (les acides forts en solution concentrée déplaçent l'acide molybdique pour donner des sels de MoO^2 incolores), détruit par les alcalins (à l'exception du carbonate de soude) et *très lentement* oxydable à l'air (plusieurs jours).

Si nous ne considérons schématiquement, en envisageant seulement le déplacement d'oxygène, qu'un seul sous-oxyde de molybdène : MoO^2, cette première phase, obtention de la couleur bleue, pourra s'écrire, dans le cas du dosage du sous-oxyde de cuivre :

$$Cu^2O + MoO^3 = 2CuO + MoO^2$$

Vient ensuite le dosage proprement dit. On fait disparaître le bleu de molybdène par le permanganate en milieu phosphorique. Cette disparition est progressive et finalement *une seule goutte* du permanganate à 0,08 0/00 amène une décoloration complète du liquide. A ce moment, sans qu'il soit besoin de pousser jusqu'au rose, la réaction est terminée. Ce virage, si sensible, est toujours stable et définitif. On n'est jamais tenté comme en manganimétrie usuelle d'ajouter en fin de réaction, après quelques instants d'attente, quelques nouvelles gouttes de permanganate.

Dans cette deuxième phase on peut considérer les deux réactions suivantes :

$$2MnO^4K + PO^4H^3 = 2(PO^4H^2)^2Mn + PO^4K^2H + 3H^2O + 5O \quad (A)$$

et

$$MoO^2 + O = MoO^3 \quad (B)$$

qui, totalisées, s'écrivent :

$$5MoO^2 + 2MnO^4K + 5PO^4H^3 = 2(PO^4H^2)^2Mn + PO^4K^2H + 3H^2O + 5MoO^3 \quad (C)$$

En ne considérant que le fait important et la commodité du calcul, nous écrirons la *réaction globale* sous la forme :

$$Cu^2O + O = 2CuO$$

l'oxygène étant considéré comme apporté par le permanganate à raison de 5O pour $2MnO^4K$ par l'intermédiaire de MoO^3 qui se retrouve inchangé suivant la réaction (C).

La démonstration de ces faits réside dans les expériences suivantes :

1° On prépare une solution de SO^4Cu pur, cristallisé, à $4^{gr}475$ par litre. On transforme 2 cc. de cette solution en solution d'hydrate de cuivre par quelques gouttes de glycérine et de lessive de soude et on la réduit à l'ébullition par un léger excès de glucose ou de formol.

On dissout l'oxydule de cuivre formé dans le réactif molybdique-phosphorique et le bleu apparu est titré au permanganate à 0,08 0/00, On trouve avec le glucose $14^{cc},1$, avec le formol $14^{cc},0$ de permanganate. Or la liqueur cuivrique a été choisie telle que pour les 2 cc. employés la réaction $Cu^2O + O = 2CuO$ exige un volume de $0^{cc},2$ d'oxygène. Donc 1 cc. de permanganate correspond à $\frac{0,2}{14,1} = 0^{cc},0142$ d'oxygène.

D'autre part, si MnO^4K (P. M. = 158,2) n'apportait qu'un seul atome d'oxygène actif, 1 cc. de la solution à 0,08 0/00 libérerait théoriquement :

$$\frac{1\text{ l. } 150\text{ cc.} \times 0^{gr},08}{158^{gr},2} = 0^{cc},00563 \text{ d'oxygène}$$

C'est dire qu'on en libère :

$$\frac{0,0142}{0,00563} = 2,5 \text{ fois plus}$$

Autrement dit $2MnO^4K$ libèrent 5O.

2° On fait une solution de sel de Mohr : $Fe(NH^2)^2(SO^4)^2,6H^2O$ à $0^{gr},700$ 0/00 telle que l'oxydation de 10 cc. de cette solution (schématiquement $2FeO + O = F^2O^3$) exige un déplacement de $0^{cc},1$ d'oxygène.

On trouve que ces 10 cc. correspondent à $7^{cc},2$ de solution de permanganate à $0^{gr},08$ 0/00. Donc 1 cc. correspond à $\frac{0,1}{7,2} = 0^{cc},0139$ d'oxygène.

Le rapport déjà établi $\frac{0,0139}{0,00563} = 2,47$ au lieu de 2,5 démontre encore à 1,5 0/0 près que $2MnO^4K$ libèrent 5O.

Ainsi la molybdo-manganimétrie ne diffère pas essentiellement de la manganimétrie courante.

Dans les deux cas les réactions qui se produisent sont semblables mais le bleu de molybdène permet d'obtenir un virage d'une sensibilité et d'une précision extrêmes.

Le titre des solutions de permanganate employées couramment est grandement abaissé.

Les quantités de substances dosées sont toujours inférieures au milligramme. On se trouve ici dans le domaine de la microchimie.

III. *Etalonnage des solutions de permanganate.*

Les solutions fraîches de permanganate baissant de titre pendant quelque temps, surtout à la lumière, il est nécessaire de pouvoir les vérifier.

On doit donc disposer d'une solution étalon de titre fixe et de préparation facile.

Nous nous sommes adressés au sel de Mohr que le commerce livre très pur et nous avons trouvé le moyen de stabiliser très énergiquement ses solutions par l'acide phosphorique :

Solution étalon...	Acide phosphorique à 60° B.....	1 cc.
	Sel de Mohr.....	$1^{gr},400$
	H^2O q. s. pour.....	1000 cc.

10 cc. de cette solution correspondent à $0^{cc},2$ d'oxygène. Elle reste limpide et garde son titre pendant environ 2 mois sans précautions spéciales. En flacons bruns et bien bouchés des solutions vieilles de 4 mois n'avaient baissé que de 2 0/0.

IV. *Dosages que permet la molybdo-manganimétrie.*

Le réactif molybdique-phosphorique réagit sur tous les sels au minimum d'oxydation. Les sels cuivreux, ferreux, stanneux, etc., donnent la réaction.

L'hydrosulfite de soude agit directement.

Fait intéressant, certains métaux, cuivre, fer, zinc, magnésium, donnent aussi le bleu de molybdène. Chaque dosage, comme le démontrent les notes suivantes, nécessite une légère mise au point de détail, que l'on ait affaire aux sels ou aux métaux.

Dans ce dernier cas, à condition que le métal soit assez finement divisé pour que l'obtention du bleu se produise sans dégage-

ment d'hydrogène, la réaction est régulière et le métal passe au maximum d'oxydation.

On peut donc compter sur les réactions globales suivantes :

Si M est un métal monovalent $2\,M + O = M^2O$

Si M est un métal divalent $M + O = MO$

A titre documentaire voici quelques coefficients qui donnent une idée de l'ordre de grandeur des quantités de substances qu'on peut doser, le virage étant toujours net à la goutte du vingtième de cc.

1 cc. de solution de MnO^4K à $0^{gr},08$ 0/00 correspond théoriquement.

A un déplacement d'oxygène de $0^{cc},0142$.

Dans la réaction....	$Cu^2O + O = 2CuO$	à	0,1628 mgr	de cuivre
—	$2Cu + O = 2CuO$	à	0,0814	—
—	$2FeO + O = Fe^2O^3$	à	0,142	de fer
—	$2Fe + 3O = Fe^2O^3$	à	0,0476	—

Le fait de s'adresser au métal et non à ses sels augmente donc, comme on le voit, la sensibilité du dosage.

Nous donnons ci-après la vérification expérimentale de ces faits dans le cas du dosage du cuivre et du fer.

(Institut de Chimie biologique, Faculté de médecine de Strasbourg.)

N° 74. — Microdosage molybdo-manganimétrique du cuivre; par Georges FONTÈS et Lucien THIVOLLE.

(18.3.1923.)

En application des principes contenus dans la note précédente, le dosage du cuivre est possible de deux façons, soit en s'adressant au sous-oxyde de cuivre, soit en s'adressant au cuivre à l'état métallique.

I. *Dosage à partir du sous-oxyde.*

La technique serait la suivante :

On part d'un sel cuivrique. On précipite le cuivre à l'état d'hydrate cuivrique par une lessive alcaline. On dissout ensuite cet hydrate par un corps organique à fonction alcool (le plus recommandable est la glycérine). On a ainsi une sorte de liqueur

de Fehling particulièrement sensible. On la réduit alors à l'ébullition par un excès de glucose ou d'aldéhyde formique. On dissout l'oxydule formé, directement dans le réactif molybdique, et on titre au permanganate à 0,08 0/00 le bleu de molybdène obtenu.

Malgré sa simplicité apparente nous ne conseillons pas ce mode de dosage. Il est, en effet, toujours délicat d'obtenir une réduction totale de l'hydrate de cuivre en sous-oxyde et, de plus, les deux procédés suivants sont également simples et beaucoup plus sensibles.

II. *Dosage à partir du cuivre métallique.*

A) *Electrolyse.* — Pregl a décrit les conditions et un appareil pour la micro-électrolyse du cuivre (1). Cette électrolyse est suivie de la pesée de la cathode à la balance au millième de milligramme.

Cette micro-électrolyse se fait si facilement que nous nous contentons d'électrolyser à froid dans un tube en verre de 20 mm. de diamètre, 80 mm. de hauteur, muni d'un robinet à la partie inférieure qui permet de faire le lavage de la cathode sans interrompre le courant. Comme cathode : un cylindre en toile de platine de 10 mm. de diamètre, 30 mm. de hauteur. Comme anode : un fil de platine dans l'axe de la cathode. Bain d'électrolyse : la solution de sel de cuivre (au maximum 5 cc.) + 3 gouttes d'acide sulfurique concentré + 3 gouttes d'acide nitrique concentré, et de l'eau de façon à couvrir les électrodes. Electrolyse 10 minutes avec 0,3-0,5 ampère. On lave l'électrode sans interrompre le courant. Il est inutile de sécher. On plonge la cathode dans quelques centimètres cubes de réactif molybdique phosphorique. La couche de cuivre se dissout rapidement. On peut d'ailleurs, sans changer les résultats, hâter la dissolution en chauffant modérément. Le bleu de molybdène est dosé au permanganate à 0,08 0/00. On calcule d'après la réaction globale :

$$2Cu + O^2 = 2CuO$$

qui montre qu'à un déplacement de $0^{cc},1$ d'oxygène correspond $0^{mgr},568$ de cuivre.

Le permanganate est titré par l'intermédiaire du sel de Mohr stabilisé par l'acide phosphorique (voir la note précédente), dont

(1) Pregl. *Die quantitative organische Mikroanalyse* (J. Springer, Berlin), p. 142-152. Traduction française, d'après la 2e édition allemande, par G. Welter, actuellement sous presse. (Les Presses universitaires de France, édit. à Paris.)

10 cc. correspondent à $0^{cc},2$ d'oxygène. Une simple règle de trois donne en milligrammes le poids de cuivre obtenu.

Cette technique permet de doser des quantités de cuivre de l'ordre du dixième de milligramme, à condition de disposer d'une microburette (divisée eu centièmes de centimètre cube). En réalité, la sensibilité de la méthode est liée à celle de l'électrolyse. Il faut surtout éviter la redissolution de la couche de cuivre par le bain d'électrolyse en fin d'opération.

Ainsi, par exemple, on électrolyse 2 cc. d'une solution de SO^4Cu à $4^{gr},475$ 0/00 devant renfermer théoriquement $2^{mgr},286$ de cuivre. On trouve $28^{cc},15$ de permanganate titrant 7,35 pour $0^{cc},1$ d'oxygène (5 cc. de la solution étalon de sel de Mohr).

Ce qui fait :

$$Cu = \frac{0,568 \times 28,15}{7,35} = 2^{mgr},18$$

La pesée directe de l'électrode faite auparavant par notre collègue Welter à la microbalance avait donné $Cu = 2^{mgr},20$. Ces chiffres concordent parfaitement à 1 0/0 près, alors qu'il existe une différence de 4 0/0 avec le chiffre théorique, certainement due à une légère redissolution de la couche de cuivre faute de précautions suffisantes.

Voici quelques résultats correctement obtenus avec une solution de SO^4Cu à $3^{gr},93$ par litre, soit 1 mgr. de cuivre par centimètre cube. Permanganate titrant $7^{cc},35$ pour 5 cc. de sel de Mohr. Coefficient en cuivre : 1 cc. = 0,0777 mgr. de cuivre.

cc. de solution de cuivre.	cc. MnO^4K.	Cu trouvé en mgr.	Cu calculé en mgr.	Erreur p. 100.
1.....	12,60	0,98	1,00	— 2
1.....	13,00	1,01	1,00	+ 1
1.....	13,30	1,02	1,00	+ 2
Solution diluée au cinquième :				
2.....	5,45	0,420	0,40	+ 5
1.....	2,60	0,204	0,20	+ 2
Solution diluée au dixième :	Microburette			
1.....	1,42	0,11	0,10	+ 10
1.....	1,34	0,104	0,10	+ 5

Ces quelques chiffres montrent que l'on peut doser aux environs de 1 mgr. avec une approximation de 1 à 2 0/0, et au voisinage du dixième de milligramme avec 5 à 10 0/0. On peut doser entre 1 et 5 mgr. dans de très bonnes conditions, en employant une solution permanganique deux fois plus concentrée : 0,16 0/00.

La durée totale du dosage est de 15 minutes environ.

B) *Précipitation par l'α-nitroso-β-naphtol.* — Ce procédé, précis et commode, ne peut s'appliquer qu'en l'absence des autres métaux précipitables par le nitroso-β-naphtol, notamment fer et cobalt (1).

La technique est simple. Dans une ampoule à décantation d'environ 30 cc. mettre un volume mesuré de la solution cuivrique à doser à réaction neutre ou très légèrement acide. Ajouter alors un excès d'une solution de nitroso-β-naphtol à 4 0/0 dans l'acide acétique cristallisable (1 cc. d'une telle solution est largement suffisant pour 1 mgr. de cuivre). Agiter. Il se produit un abondant précipité rouge-brunâtre constitué par le complexe $(C^{10}H^{6}ONO)^{2}Cu$ qu'on fait encore mieux floculer en remplissant d'eau l'ampoule à décantation. Laisser reposer quelques instants. Filtrer ensuite en s'aidant du vide sur un petit filtre sans cendre. Laver l'ampoule et le précipité sur le filtre avec quelques centimètres cubes d'eau. Rouler ensuite comme une cigarette l'ensemble du filtre et du précipité, et introduire dans une petite nacelle de platine ou de porcelaine.

La suite des opérations consiste à incinérer le tout de façon à avoir l'oxyde de cuivre puis à réduire pour obtenir le cuivre.

Pour l'incinération nous conseillons vivement l'emploi du micro-four à moufle de Pregl. Il est simplement constitué par un tube en verre d'Iéna horizontal reposant sur un support métallique (2).

Une des extrémités de ce tube est libre. L'autre admet à frottement doux un tube en verre d'Iéna coudé à angle droit. Le chauffage de la partie descendante de ce tube permet de faire circuler dans l'ensemble de l'appareil un courant d'air chaud réglable à volonté.

La nacelle est introduite par l'extrémité libre du tube horizontal et chauffée directement par un second bec de gaz. L'obten-

(1) G. v. Knorre, Ueber die Vervendbarkeit des nitroso-β-naphtols in der quantitativen Analyse. (*Ber. Deuts. Chem. Gesell.*, 1887; t. 20, p. 283-290.)

(2) Pour ce dosage et pour celui du fer, nous avons fait construire des supports en aluminium très légers et non oxydables. La moindre trace d'oxyde de cuivre ou de fer provenant du support peut, en effet, fausser tous les résultats.

tion de l'oxyde ne demande que quelques minutes, l'incinération du filtre et du nitroso-β-napthol étant catalysée par les premiers fragments d'oxyde de cuivre formés. On obtient ainsi un oxyde de cuivre très finement divisé et occupant un volume considérable.

La réduction s'opère à chaud dans un tube en verre d'Iéna étiré en pointe à une de ses extrémités et parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec dont la vitesse ne doit pas excéder 2 à 3 bulles par seconde.

Cette réduction n'exige que quelques instants. Après refroidissement, la nacelle et son contenu de cuivre sont plongés dans quelques centimètres cubes de réactif molybdique phosphorique. La dissolution est presque instantanée à froid. Le dosage du bleu de molybdène et les calculs se font exactement comme dans le procédé précédent.

Voici quelques chiffres obtenus à partir d'une solution renfermant théoriquement $0^{mgr},225$ de cuivre par centimètre cube. La quantité d'α-nitroso-β-naphtol employée a été, dans tous les cas, de 1 cc. de la solution acétique à 4 0/0. Permanganate titrant 14,50 pour 10 cc. de la solution étalon de sel de Mohr. Coefficient en cuivre 1 cc. $= 0^{mgr},0784$ Cu.

cc. de solution de cuivre.	cc. MnO^4K.	Cu trouvé en mgr.	Cu calculé en mgr.	Erreur p. 100.
5.....	14,05	1,10	1,125	— 1.8
2.....	5,60	0,439	0,450	— 2.45
1.....	2,80	0,220	0,225	— 2.25
0,5.....	Microburette 1,42	0,111	0,1125	— 0.89

Ce procédé extrêmement précis, mais d'application plus restreinte que le précédent, ne demande pas plus d'une demi-heure.

(Institut de Chimie biologique.
Faculté de médecine de Strasbourg.)

N° 75. — Microdosage molybdo-manganimétrique du fer; par Georges FONTÈS et Lucien THIVOLLE.

(18.3.1923.)

La molybdo-manganimétrie va nous permettre d'aborder le microdosage du fer avec une plus grande précision qu'on ne l'a

fait jusqu'ici. Si nous laissons de côté le dosage colorimétrique, très critiqué et pour cause, on peut dire qu'il n'existe pas de méthode micro-analytique générale (1) pour le dosage du fer. La méthode classique au permanganate est en effet dans sa forme actuelle d'un emploi trop délicat et susceptible d'une trop forte erreur relative si l'on veut doser moins de 3 mgr. de fer.

Comme pour le cuivre, nous allons étudier successivement les deux solutions que nous pouvons donner de ce problème.

I. Microdosage du fer par réduction a l'état de sels ferreux.

La réaction globale est comme nous l'avons convenu :

$$2FeO + O = Fe^2O^3$$

à la condition naturellement de s'adresser à un sel d'un acide non oxydable *à froid* par le permanganate. En pratique on peut toujours obtenir le fer à l'état de sulfate ou de phosphate ferrique, il suffit donc de les transformer en sels ferreux.

Étant donné l'ordre de grandeur des quantités de fer dosées (1 à 5 mgr.), il ne faut pas songer à employer comme réducteur le zinc en milieu acide, le zinc dit « pur » contenant toujours des quantités appréciables de fer. Le procédé que nous proposons est tout aussi efficace et beaucoup plus sûr, il repose sur les deux faits suivants :

1° Les sels ferreux en milieu acide par l'acide phosphorique, sont à froid pratiquement inoxydables à l'air ;

2° Le cuivre en milieu acide, à l'ébullition, réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux. La quantité de cuivre dissoute à cet effet étant en rapport moléculaire avec la quantité de sel ferrique réduit.

Ce dernier fait avait été signalé par Fuchs (2) qui l'utilisait pour transformer le dosage du fer en dosage de cuivre. Nous l'avons mis à profit pour la réduction des sels ferriques parce que

(1) M. Nicloux et G. Welter (Analyse élémentaire micro-chimique du fer organique, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 170) ont bien proposé une méthode pondérale, mais elle ne s'applique qu'aux cas très particuliers des corps purs (hémoglobine, hématine, etc.).

(2) Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. Wurtz, article fer, 1870, t. 1, 2e partie, p. 1426.

le cuivre pur, exempt de fer, est dans tous les laboratoires. Le premier fait n'avait jamais été signalé. Nous l'avons déjà mis à profit pour l'établissement de la solution étalon de sel de Mohr qui nous sert en molybdo-manganimétrie. Il nous sera précieux de pouvoir manipuler impunément à l'air, sans aucune précaution spéciale, le sel ferreux que nous voulons doser.

Technique du dosage. — Soit à doser une petite quantité de sulfate ferrique correspondant à plus de 1 mgr. de fer. On ajoute à la solution un léger excès d'acide phosphorique (environ 1 à 2 cc. d'acide à 40 B°), puis un ou deux fragments de tournure de cuivre, préalablement décapée à l'acide nitrique. On fait bouillir pendant une dizaine de minutes dans une fiole d'Erlenmeyer. La fiole est ensuite refroidie rapidement sous un courant d'eau; on filtre sur un petit Buchner garni d'une rondelle de papier filtre, la fiole à vide qui reçoit le liquide contenant à l'avance 5 cc. de réactif molybdique phosphorique. On lave le papier filtre (toujours en maintenant une aspiration modérée de la trompe) avec quelques cc. d'eau distillée légèrement phosphorique (1 0/00). Cette filtration qui est instantanée est une précaution utile pour éliminer de petits fragments de cuivre qui auraient pu se détacher et donneraient du bleu pour leur compte avec le réactif. On titre le bleu de molybdène dans la fiole à filtration au moyen du permanganate.

Le calcul de l'analyse n'offre aucune difficulté puisque l'on sait que 10 cc. de la solution étalon de sel de Mohr contiennent 2 mgr. de fer à l'état de sel ferreux.

Conditions de milieu. — Le dosage manganimétrique étant fait à froid, les chlorures n'ont aucune action gênante. Les phosphates qu'il est si difficile de séparer du fer ne peuvent en aucune façon interférer, puisque l'on travaille toujours en milieu très phosphorique. Les sulfates en grandes quantités (comme après un Kjeldahl) sont, par contre, cause d'erreur en plus. En effet, lors de la réduction des sels ferriques il y a d'importantes quantités de cuivre qui entrent en dissolution à la faveur de l'acide sulfurique, d'où une couleur bleue persistante due aux sels de cuivre, qui fait pousser le virage trop loin. Il est très facile de changer le milieu en précipitant l'hydrate de fer par la soude. Le précipité d'hydrate léger et colloïdal, sera adsorbé par de la magnésie, simplement en ajoutant quelques gouttes d'une solution saturée de sulfate de magnésie. On filtre rapidement sur un petit Buchner, on dissout les hydrates dans quelques cc. d'acide phosphorique et l'on est en milieu convenable pour terminer le dosage comme ci-dessus.

Un tel dosage ne demande pas plus de 15 minutes et l'erreur moyenne que nous avons observée n'est pas supérieure à 0,5 0/0.

II. Microdosage du fer par réduction a l'état de fer métallique.

Cette méthode est trois fois plus sensible que la précédente, la réaction globale étant :

$$2Fe + 3O = Fe^2O^3$$

elle nous permet donc d'aborder le dosage de quantités de fer comprises entre 0,1 et 1 mgr.

En principe, il faut obtenir l'oxyde aussi pur que possible et le réduire par l'hydrogène pour obtenir du fer réduit très divisé, mais non pyrophorique.

Disons tout de suite que même dans ces conditions l'emploi du réactif molybdique phosphorique ordinaire conduit à des erreurs en moins, très constantes pour un réactif donné, et qui sont de 20 à 25 0/0 de la quantité de fer dosée; dans ce cas on peut toujours observer un léger dégagement d'hydrogène. Nous avons donc été conduit à modifier quelque peu la formule de notre réactif. Nous l'avons fait plus acide et nous y avons introduit une petite quantité de sels de cuivre, qui n'interviennent que comme catalyseur favorisant la dissolution et empêchant le dégagement d'hydrogène.

Formule du réactif modifié :

Prendre : 40 gr. molybdate d'ammonium
10 gr. soude pure à l'alcool
100 cc. d'eau

Faire bouillir pour chasser la majeure partie de l'ammoniaque :

Ajouter : 250 cc. acide phosphorique pur du Codex à 40° B. ($d = 1,35$)
0,5 gr. de carbonate de cuivre

Faire bouillir 1/4 d'heure. Étendre à 1000 avec de l'eau distillée.

Ce réactif s'emploie exclusivement à froid et dissout le fer en donnant quantitativement du bleu de molybdène.

Technique du dosage dans une solution pure de fer. — Il ne faut pas songer lorsque l'on traite moins de 1 mgr. de fer, à

précipiter l'hydrate par l'ammoniaque, le précipité est colloïdal, adhère au verre et la filtration quantitative en est à peu près impossible. De plus, après calcination du filtre on obtient un oxyde compact qui, par réduction, donne du fer très aggloméré, dont la dissolution quantitative ne va également pas sans difficultés.

Nous avons dû nous adresser à la méthode de Ilinski et Knorre (1) légèrement modifiée pour le microdosage. Le liquide étudié est introduit dans une petite ampoule à robinet à pointe capillaire de 30 cc. et neutralisé par l'ammoniaque jusqu'à légère précipitation. On ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique à 10 0/0 pour redissoudre le précipité, en ménageant un excès d'acide de 1 à 2 gouttes. On introduit alors dans l'ampoule 1 cc. environ d'une solution de nitroso-β-naphtol à 4 0/0 dans l'acide acétique glacial et on agite énergiquement. Il se précipite le complexe $(C^{10}H^{6}O.NO)^{6}Fe^{2}$ qui est noir, volumineux, un peu cailleboté. Dans ces conditions d'acidité la précipitation est complète en moins de 1 minute. Si l'on attend 5 minutes on voit souvent le précipité s'augmenter de l'excès du nitroso-β-naphtol qui cristallise. On filtre sur un petit Buchner pouvant être garni d'une rondelle de papier filtre de 4 cm. de diamètre, en faisant une aspiration très douce à la trompe. Le filtre encore humide est roulé en cigarette et incinéré au four de Pregl, exactement comme il est décrit au dosage du cuivre par le nitroso-β-naphtol. On obtient un résidu d'oxyde de fer à peu près pur, très volumineux, conservant la forme du filtre. On réduit cet oxyde exactement avec le même dispositif que nous indiquons pour le dosage du cuivre. La réduction commence vers 400°, les cendres deviennent noires puis commencent à s'affaisser. On continue de chauffer jusqu'au rouge naissant, à ce moment le fer commence à s'agglomérer. On arrête le chauffage à cet instant précis. L'incinération se fait en 10 minutes, la réduction en 2 minutes. Après refroidissement dans le courant d'hydrogène, on agite la nacelle contenant le fer avec 5 cc. de réactif molybdique-phosphorique modifié, la dissolution est presque instantanée si la réduction a été bien faite. On dose le bleu au permanganate. On calcule, connaissant le titre du permanganate et sachant que pour la réaction globale écrite plus haut, un déplacement de $0^{cc},2$ d'oxygène correspond à $0^{mgr},666$ de fer. Un tel dosage ne demande pas plus d'une demi-heure.

(1) M. Ilinski et G. V. Knorre, Ueber eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium, *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2728-2734.

Conditions de milieu. — La séparation du fer d'avec les alcalino-terreux pouvant se faire par la méthode de Knorre, il ne peut être question que d'éliminer quelques métaux lourds du V° groupe qui précipitent par le nitroso, ainsi que le cobalt et le cuivre. Pour les fins biologiques qui nous intéressent particulièrement, nous n'aurions pratiquement à nous soucier que de la séparation du fer et du cuivre, mais ces deux métaux ne se rencontrent jamais ensemble en proportions telles que l'un d'eux puisse fausser sensiblement les résultats du dosage de l'autre.

Le milieu sulfurique est le milieu de choix pour la précipitation du complexe ferri-nitroso-β-naphtol. Ce précipité n'adsorbant pas les sels il suffit de laver quelque peu sur le filtre pour éliminer les chlorures qui pourraient causer des pertes à la calcination.

Les phosphates empêchent la précipitation s'il y en a un excès. En pratique on peut encore tolérer 10 mgr. de phosphates pour 1 mgr. de fer à condition de précipiter en milieu très acide et bien qu'on soit limité par la solubilité du complexe dans les acides minéraux.

(Institut de Chimie biologique. Faculté de Médecine de Strasbourg.)

N° 76. — Le micro-dosage de l'acidité volatile des vins; par Ph. MALVEZIN.

(29.3.1923)

On sait que le décret du 19 août 1921 a fixé ainsi qu'il suit les doses limites *d'acidité volatile totale* pour les vins mis en vente, exposés ou mis en circulation :

1° 2gr,50 par litre, exprimés en acide sulfurique monohydraté, lorsque le vin ne parait pas altéré à la dégustation.

2° 2 gr. par litre, exprimés comme ci-dessus, lorsque le vin présente nettement les caractères d'un vin altéré ou malade.

3° Enfin, 1gr,75 seulement si le vin offre l'un des deux caractères analytiques suivants : moins de 1gr,25 par litre en crême de tartre, plus de 20 mg. par litre d'ammoniaque.

Du point de vue de la législation des Fraudes, la connaissance de la teneur en acidité volatile présente donc déjà un intérêt de premier plan, mais d'autres considérations rendent cette connaissance également importante, c'est ainsi que l'accroissement continu de l'acidité volatile chez un produit encore jeune dénonce inéluctablement la présence d'un germe de maladie en évolution

et appelle, par suite, une intervention appropriée. Enfin, la teneur en acidité volatile totale, lorsqu'on l'obtient par un procédé exact, permet le calcul de l'acidité fixe par différence d'avec l'acidité totale.

Le chiffre d'acidité fixe servant lui-même, comme on le sait, à la recherche du mouillage et à certaines autres appréciations importantes.

Les nombreux auteurs de procédés de dosage des acides volatils se sont efforcés d'obtenir des méthodes aussi rapides que possible, tout en restant suffisamment exactes, et on peut les rattacher à trois groupes principaux :

1° Procédés par extraction directe à chaud.

2° Procédés par différence.

3° Procédés par extraction à froid.

Dans les procédés dérivant des premiers et troisième groupes, le titrage s'effectue sur le distillat ou sur le liquide d'extraction (éther)

Dans ceux dérivant du deuxième groupe, le titrage a lieu sur le liquide résiduaire, après départ des acides volatils.

Je me bornerai à citer les procédés de Pasteur-Gayon, de Duclaux, de Pozzi-Escot, de Mathieu, de Malvezin, comme appartenant au premier groupe, la méthode dite « officielle » et celle de MM. Roos et Mestrezat, comme se réclamant du second groupe, et enfin les procédés Malvezin et L. Ferré, comme seuls représentants du troisième groupe.

Toutes ces méthodes présentent certains avantages, mais ou bien sont beaucoup trop longues (méthode officielle), ou bien manquent de précision, et à cet égard celles appartenant au second groupe sont les plus sujettes à caution, tant à cause du mode d'entraînement des acides volatils que de la difficulté d'appréciation du virage dans le titrage sur le liquide résiduaire.

Le procédé que je décrirai ici réalise la première tentative d'application des méthodes microanalytiques de Pregl aux matières alimentaires. L'appareil utilisé est simplement constitué par un petit ballon de 50 cc. de capacité, fixé à un support et muni d'un bouchon à deux trous dont l'un porte un tube à entonnoir et à robinet et l'autre un tube de dégagement se raccordant à un petit réfrigérant de Liebig.

La capacité de l'entonnoir doit être de six centimètres cubes.

Le petit Liebig est monté en utilisant un tube de 15 mm. de diamètre, et de 150 mm. environ de longueur, obturé à chaque extrémité par un bouchon à deux trous dans l'un desquels passe

les tubulures d'amenée et de départ de l'eau de réfrigération et dans l'autre passe un tube droit de 5 mm. de diamètre. La réfrigération ainsi obtenue est excellente et la condensation des vapeurs émises est totale.

Le distillat est recueilli dans une petite éprouvette jaugée à 1 et à 7 centimètres cubes.

Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est le suivant :

Dans le ballon on introduit 2 cc. de vin et quelques grains d'acide tartrique en poudre, cela pour déplacer la totalité des acides volatils.

On dispose ensuite le tube entonnoir qui porte un trait de jauge à 6 cc. et que l'on emplit d'eau distillée jusqu'à ce trait.

On chauffe alors doucement et 1 cc. de distillat est recueilli dans l'éprouvette jaugée, puis on laisse tomber dans le ballon l'eau distillée de l'entonnoir, et on poursuit la distillation jusqu'à affleurement du distillat au trait de jauge 7 cc. de l'éprouvette.

Il ne reste qu'à doser l'acidité du distillat.

J'utilise dans ce but une liqueur de soude $n/100$, et la phénolphtaléine comme indicateur.

Le titrage se fait avantageusement dans une capsule de porcelaine où le virage est extrêmement net et sensible.

L'expérience prouve que dans ces conditions il passe à la distillation les quatre cinquièmes des acides volatils totaux, le calcul du coefficient donne donc :

$$\frac{0,00049 \times 5}{4}, \quad \text{soit } 0,00061$$

$$\frac{0,00061 \times 1000}{2}, \quad \text{soit } 0,305$$

Par suite, si n est le nombre lu sur la burette, $n \times 0,305$ donne *l'acidité volatile totale*, exprimée en acide sulfurique monohydraté et par litre de vin.

Remarque. — La méthode permet de doser les acides volatils *totaux*, ou seulement les acides volatils *libres*. Dans ce dernier cas, il suffit d'opérer comme il a été indiqué mais sans ajouter *d'acide tartrique* dans le ballon distillatoire.

La différence entre les acides totaux et libres permet d'évaluer ceux combinés et par suite, il est possible de se rendre compte si une désacidification a été tentée, ce qui, dans l'affirmative, constitue une fraude.

Avantages. — Le microdosage des acides volatils présente sur les anciennes méthodes plusieurs avantages intéressants :

1° Grande simplicité.

2° Rapidité jusqu'alors inconnue puisque six à sept minutes suffisent à effectuer un dosage, titrage à la soude compris.

3° Plus grande précision, grâce à l'emploi de soude $n/100$.

La seule critique à cette méthode qui puisse sembler justifiée est que partant d'une prise d'essai de 2 cc. seulement, l'erreur, s'il s'en glisse une, se trouve multipliée par 500 lorsqu'il s'agit de rapporter au litre. On pourrait donc opérer sur une prise d'essai de 5 ou de 10 cc. ou encore opérer avec une liqueur de soude $n/45$ ou $n/50$ comme le recommande Pregl, et on aurait ainsi à faire usage d'un moindre coefficient.

Je dois dire cependant qu'avec mes collaborateurs nous avons pratiqué, à ce jour, plus de cinq cents titrages par la méthode décrite, dont un grand nombre comparativement avec d'autres procédés, et un grand nombre également sur des liqueurs d'acidité connue, et que toujours la précision obtenue, ainsi que la constance dans les résultats ont été très supérieures à celles procurées par les méthodes ordinaires de la macroanalyse. Aussi je ne doute pas de l'avenir de cette méthode et suis convaincu que ce premier pas fait dans le domaine de l'application des procédés microanalytiques aux substances alimentaires ne sera pas le dernier.

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE
DES COMPOSÉS CHIMIQUES

EN RAPPORT

AVEC LEUR CONFIGURATION MOLÉCULAIRE
ET LA THÉORIE DES ATOMES DITS ASYMÉTRIQUES

Conférence faite devant la Société Chimique de France, à Paris, le 18 mai 1923.

Par M. F. M. JAEGER

Professeur à l'Université de Groningue, Pays-Bas,
Membre de l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

C'est avant tout dans un sentiment de vive gratitude envers le Conseil de la Société chimique de France, qui m'a fait l'honneur de m'inviter à vous exposer mes vues sur quelques questions scientifiques touchant le domaine de mes recherches, que je prends la parole devant vous. Mais, en même temps, je sens combien j'ai pu être téméraire en acceptant. Car, pour séduisante que m'ait parue la proposition de vous faire un exposé plus détaillé des problèmes qui se rapportent, en partie, aux travaux déjà exécutés dans mon laboratoire ou aux travaux projetés, et pour agréable que soit pour moi l'occasion qui m'est offerte de rencontrer nombre de collègues dont j'apprécie depuis longtemps les travaux scientifiques, j'avoue que ce n'est pas sans scrupules que je vais toucher précisément à un sujet dont l'origine et le développement sont liés si intimement à l'histoire illustre de votre Société. Avant de traiter le pouvoir rotatoire et la configuration moléculaire des corps chimiques, je tiens à rappeler quelques-uns des noms français les plus célèbres : Fresnel, Biot, Pasteur, Le Bel et tant d'autres, qui fixent le souvenir inoubliable des découvertes scientifiques les plus brillantes. Quelques-uns de ces investigateurs ont illustré grandement votre Société : c'est devan t elle que Louis

PASTEUR, ce savant incomparable, dont les recherches monumentales ont contribué plus que beaucoup d'autres à la stéréochimie moderne, a prononcé, il y a une soixantaine d'années, ses fameux discours sur la dissymétrie moléculaire des substances naturelles. Dès lors, je me suis demandé si c'était bien à moi que devait être confiée la tâche de vous donner un exposé des progrès de ces mêmes problèmes pendant un demi-siècle, à moi qui ne suis qu'au début de mes recherches dans ce domaine, et qui, enfin, étranger, ne possède, hélas, qu'une connaissance imparfaite de la belle langue française. Je compte donc, messieurs et chers collègues, sur votre indulgence.

Ma tâche me semble d'autant plus difficile qu'une théorie complète et satisfaisante des phénomènes à considérer dans cette conférence reste à faire. Car, malgré les résultats expérimentaux très importants obtenus, et malgré l'extension rapide de nos connaissances pendant les soixante dernières années, nous sommes obligés d'avouer que le dessin théorique du phénomène de l'activité optique des molécules est, à proprement parler, resté à peu près aussi défectueux qu'à l'époque des premières découvertes de BIOT et PASTEUR. La théorie générale de la rotation optique, présentée par les molécules dissoutes ou gazeuses, est à peine ébauchée. Pas plus que du temps de PASTEUR, nous ne sommes capables d'indiquer d'avance quelle sera la valeur absolue de la rotation, optique d'une certaine espèce de molécules chimiques connues, ni quel sera le sens de cette rotation ou son caractère spécifique. Au contraire, l'étude plus systématique de la dispersion rotatoire, c'est-à-dire la mesure exacte des valeurs de la rotation en fonction de la longueur d'onde employée, nous a, ces dernières dizaines d'années, convaincus de plus en plus que le phénomène de l'activité optique des molécules, de composition chimique donnée, est beaucoup plus compliqué et dépend d'un nombre beaucoup plus grand d'influences primaires qu'on ne se l'était imaginé autrefois. C'est une vérité déconcertante, mais qui ne doit pas nous décourager; car nous sommes armés de méthodes expérimentales qui nous permettront graduellement de mieux nous orienter dans ce domaine, si elles sont justement appliquées.

2. En premier lieu, considérons le problème concernant les facteurs prédominants, qui, dans les molécules chimiques, déterminent la possibilité, ou la nécessité, du phénomène de l'activité optique. C'est autour de cette question fondamentale qu'en réalité toute la stéréochimie de nos jours et des années précédentes a tourné.

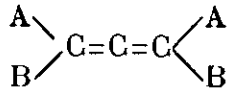
Je rappelle l'opinion de PASTEUR, formulée en ce qu'on peut appeler « la loi de PASTEUR », énonçant que chaque fois que les atomes composants d'une molécule chimique présentent une configuration telle que cet arrangement diffère de son image dans un miroir plan, il s'ensuivra l'existence possible de deux isomères ayant des configurations énantiomorphes. Ces deux isomères feront dévier, en état de solution ou de gaz, le plan de polarisation d'un rayon lumineux polarisé qui les traverse, sous un angle égal, mais pour chacune d'elles en sens opposé, tandis que cette espèce d'isomérie se manifestera dans la forme cristalline des deux substances par une hémiédrie ou une tétartoédrie non superposable. C'est donc, selon PASTEUR, *la configuration dans l'espace de la molécule toute entière*, qui est le facteur décisif dans les phénomènes considérés ici. Mais, à cette date, il n'y avait pas encore moyen de préciser cette configuration supposée des atomes dans les molécules de cette espèce. On pouvait présumer qu'elle avait bien ce caractère dans les molécules des substances douées de pouvoir rotatoire; mais c'était tout et pour le chimiste l'hypothèse explicative devait s'arrêter là.

C'est en 1874 que votre illustre confrère M. LE BEL et en même temps mon célèbre compatriote VAN T' HOFF introduisirent dans la chimie la conception suggestive de la *structure tétraédrique du méthane* et de l'*atome de carbone asymétrique*, en démontrant que tous les corps doués de pouvoir rotatoire, connus jusqu'à ce jour, contenaient au moins un atome de carbone qui était lié à quatre radicaux différents entre eux. Cette idée a été extrêmement féconde : depuis son énoncé, la conception de la structure moléculaire dans l'espace prit place dans la chimie des combinaisons carbonées, et un développement extraordinairement rapide de cette nouvelle branche de la « stéréochimie » en a été la conséquence. L'importance de ces vues augmenta, lorsqu'au courant des recherches on réussit à prouver qu'également d'autres éléments polyvalents, comme le soufre, le silice, l'étain, l'azote pentavalent, etc., pouvaient se comporter d'une manière analogue. C'est là la valeur incontestable de cette idée ingénieuse.

Cependant, l'introduction de la théorie des atomes asymétriques, si importante qu'elle fut dans la plupart des cas pour une orientation rapide et facile du chimiste, a, sous sa forme usuelle, apporté avec elle des obstacles sérieux à une notion plus exacte des causes fondamentales qui déterminent l'activité optique des molécules chimiques, parce qu'elle fixe trop exclusivement l'attention de l'investigateur sur le *contraste chimique* existant entre les diffé-

rents substituants qui sont groupés autour de l'atome polyvalent central en question; et de plus, parce qu'elle exige une *asymétrie moléculaire totale* qui donne l'impression d'être assurée et garantie complètement par le caractère chimique particulier de la molécule, comme il résulte des conditions que je viens de mentionner. Toutes les recherches aboutissant à la détermination des rapports entre la valeur de la rotation observée et la composition chimique, — comme par exemple l'idée bien connue, mais abandonnée aujourd'hui, du « produit d'asymétrie » de votre regretté confrère, feu M. Guye, — ont toujours eu pour point de départ cette particularité mentionnée de la présence nécessaire d'un ou de plusieurs « atomes asymétriques ». Mais l'énantiomorphisme de l'arrangement dans l'espace des atomes dans la molécule est, en général, une propriété qui est réalisée tout à fait *indépendamment* d'une semblable inégalité des parties composantes. L'apparition d'un arrangement non superposable à son image est simplement une question de géométrie, — une des nombreuses questions d'ordre relevant du domaine de la théorie générale des mouvements appelés symétriques. Une telle configuration est simplement déterminée par la condition purement mathématique de ne posséder d'autre symétrie que celle qui est décrite *par des rotations connues autour des axes ordinaires de révolution*, avec exclusion simultanée de tous les autres caractères de symétrie, qui, du reste, peuvent exister en pareil cas. Des objets, qui sont complètement identiques entre eux, peuvent donc être également distribués dans l'espace, d'une manière telle que l'arrangement total soit néanmoins non superposable à son image dans un miroir plan. C'est ce qui est prouvé, par exemple, par l'hélice d'un bateau à vapeur ou d'un aéroplane, ou par l'agitateur commun d'un thermostat, — tous objets composés de trois ou quatre ailes courbées et inclinées l'une envers l'autre, mais toutes identiques entre elles. Dans la théorie générale des groupements symétriques, il n'est pas question de quelque inégalité spécifique des objets ou des parties de la figure entière, qui, par les mouvements caractéristiques, changent de position. Il ne s'agit que du *caractère particulier de leur distribution dans l'espace*, qui est le résultat de ces mouvements spécifiques de la figure. Alors, l'énoncé de Le Bel et Van 't Hoff, dans sa forme usuelle, introduit dans le raisonnement une certaine confusion par la superposition inconsciente en même temps de *deux* facteurs différents et non équivalents, qu'il faut donc dissocier rigoureusement, et qui tous les deux contribuent probablement, chacun pour sa part, au phénomène total de

l'activité optique de la molécule, pour autant qu'il est observé par nous. Ces deux facteurs ainsi superposés sont : 1° l'influence de la *distribution non superposable* des substituants ou des autres causes primaires effectives, dans l'espace; 2° à côté d'elle, l'influence du *contraste purement chimique*, et plus ou moins prononcé, qui existe entre les substituants dans le cas particulier de la présence d'un atome central dit « asymétrique » selon la théorie orthodoxe. VAN 'T HOFF lui-même avait déjà prévu un cas unique où les molécules auraient une configuration qui serait en réalité non superposable à son image et où, néanmoins, elles ne possèdent évidemment pas d'atomes proprement dits « asymétriques ». Il a fixé l'attention sur les substances ayant la structure des hydrocarbures alléniques, des *allènes* substitués du type :



qui, d'après la théorie des quatre valences du carbone orientées dans la direction des quatre sommets d'un tétraèdre, doivent réellement différer de leur image dans un miroir. La présence d'un atome de carbone asymétrique lui a donc semblé déjà une condition *spéciale*. La condition beaucoup plus générale, c'est celle qui a été déjà posée au premier plan par PASTEUR. C'est ce que la plupart des chimistes, après VAN 'T HOFF, ont de plus en plus oublié (1).

Éblouis par le faux dogme de la présence coercitive d'un atome polyvalent asymétrique dans le sens de la théorie classique, ils n'ont pas pu jusqu'ici se représenter suffisamment les possibilités d'une résolution en deux antipodes optiques d'un grand nombre de molécules apparemment symétriques, dont la nature racémique a été plus tard démontrée par l'expérience directe. Ainsi, le nombre des cas s'est rapidement augmenté ces dernières années, où un dédoublement en des isomères énantiomorphes doués d'un pouvoir rotatoire égal, mais pour chacun d'eux de sens opposé, a pu être effectué, quoique ces molécules ne possédassent évidemment pas un seul atome asymétrique. Sous ce rapport, il est intéressant de fixer à nouveau l'attention sur ce que SIR WILLIAM POPE a remarqué à propos du sujet de l'atome de carbone asymétrique

(1) Ainsi, par exemple, dans la plupart des manuels de Chimie organique. Des expositions meilleures, mais pas encore complètes, se trouvent dans les manuels de M. Ch. MOUREU (7e éd.), p. 76-96, et de MM. G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL, p. 160-169.

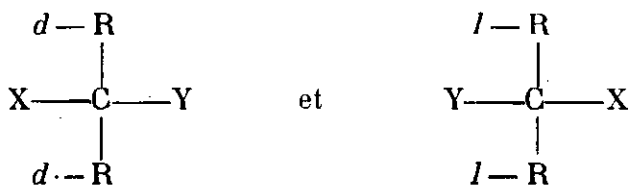
à la réunion récente de l'Institut international de Chimie SOLVAY, à Bruxelles, en avril 1922. M. POPE a démontré une fois de plus qu'en réalité la définition usuelle de l'atome de carbone asymétrique n'est pas universellement applicable, et que sa présence n'est point un critérium général pour la dite « asymétrie » spéciale de la molécule, comme elle est exigée par la théorie classique. Cependant, aussi longtemps que les chimistes préféreront faire usage de cette conception et aussi longtemps qu'ils continueront de parler d'un atome de carbone asymétrique sans qu'ils se soient imaginés d'avance ce qu'ils entendent précisément par cet élément spécifique de la structure moléculaire, des discussions fréquentes et stériles seront inévitables dans l'avenir, comme elles l'ont été dans le passé. On doit insister pour qu'on ne fasse usage dans la terminologie scientifique que des conceptions qui sont en pleine et complète concordance avec des définitions claires et universelles.

Les efforts pour trouver une telle définition généralement applicable dans tous les cas d'activité optique seront vains, cependant, en ce qui concerne les atomes asymétriques, tant qu'on n'aura pas recouru à la considération des conceptions électroniques.

Comme nous le verrons bientôt, on pourra parler d'un « centre d'activité optique » dans la molécule, en entendant par cela un atome polyvalent qui porte un système d'électrons résonnateurs à configuration dissymétrique, sans qu'on fasse attention à la diversité matérielle des radicaux qui se rattachent à lui. Mais cela est toute autre chose qu'un « atome asymétrique » comme il est compris par les adhérents de la théorie de LE BEL et VAN 'T HOFF. Aussi la définition variée, proposée par M. POPE lui-même, ne semble pas suffire, là où il exige « une différence des radicaux liés à l'atome central, *soit en composition ou en constitution* ». C'est évident déjà dans le cas des substances de la configuration :

que M. POPE mentionne à cette occasion. Car dans ces molécules le carbone *C est lié à quatre radicaux dont deux sont, il est vrai, bien égaux *en composition*, mais certainement différents *en constitution*, parce qu'ils représentent des images non superposables. Donc, le carbone *C, selon la définition proposée, doit vraiment

être appelé « asymétrique »; malgré cela, les molécules mentionnées ne sont cependant *pas* dédoublables en des isomères optiques, parce qu'elles ont un plan de symétrie passant par X—$\overset{*}{C}$—Y, le radical *d*—R s'y reflétant comme *l*—R, et inversement. C'est seulement par suite de cette dernière circonstance de la présence d'un plan de symétrie dans la molécule *entière* que les substances nommées ne sont pas dédoublables C'est ainsi que *l'acide ribotrioxyglutarique*, par exemple, n'existe pas en isomères optiques, tandis que les *acides arabotrioxyglutariques dextro-* et *lévogyres*, ayant la constitution :

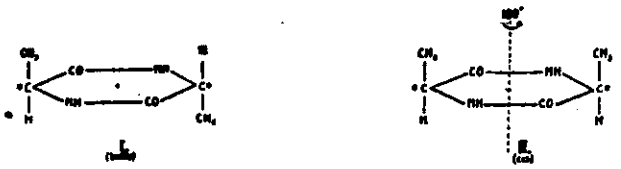


sont bien connus, quoique ici l'atome de carbone central ne soit au contraire nullement « asymétrique » selon la définition donnée par Sir William Pope.

C'est *la symétrie spécifique de la molécule toute entière*, qui, de façon ou d'autre, détermine le phénomène du pouvoir rotatoire ; et enfin aussi M. Pope trouve plus logique de nous rapprocher alors de nouveau de la conception originale et plus large de Pasteur, que de nous accrocher obstinément aux atomes dits asymétriques qui ne remplissent que très insuffisamment leur rôle d'indicateurs de la manifestation possible de l'activité moléculaire. En admettant que les quatre valences des atomes polyvalents ne soient jamais coplanaires; que même trois valences du carbone, selon les résultats obtenus par Sir William Bragg, ne soient probablement que très rarement situées dans un même plan et certainement pas quand deux d'entre elles font partie d'un « cycle » d'atomes, — on peut aisément construire des modèles schématiques à trois dimensions, qui, malgré leur imperfection et malgré leur insuffisance pour représenter les particularités essentielles des actions moléculaires, pourront néanmoins servir de façon rationnelle à la discussion du caractère général de la symétrie que possède la configuration des atomes dans les molécules étudiées, si seulement on prend soin de se rappeler un petit nombre de règles empiriques, que j'ai résumées ailleurs (1). De cette manière, on peut déduire aussi les cas déjà connus où, malgré la présence de plusieurs atomes de carbone dits asymétriques d'après

(1) Voir aussi l'exposé de M. R. Douris, *Bull. d. Sc. pharmacol.*, 1919.

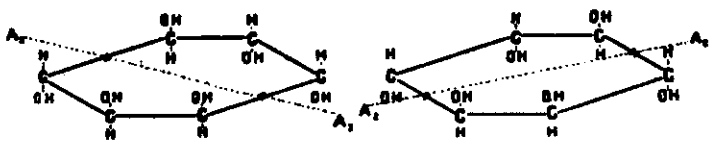
la théorie ancienne, il n'y a pas possibilité de dédoubler la substance en des antipodes optiques, même si la molécule étudiée ne possède aucun plan de symétrie, — condition ordinairement mise au premier plan par la plupart des chimistes organiques, quand il s'agit de vérifier si une espèce de molécules doit être considérée comme un corps racémique ou non. Ainsi, par exemple, le *trans-alanyl-anhydride* (1) possède deux atomes de carbone asymétriques et, de plus, il n'a pas de plan de symétrie; malgré tout cela, cette substance ne pourra, cependant, être séparée en deux isomères optiques, parce que la molécule *entière* possède un « centre de



symétrie » qui la rend nécessairement identique à son image dans un miroir. D'un autre côté, l'isomère *cis* (II) doit montrer une isomérie de ce genre et doit donc se réaliser sous deux formes différentes douées de pouvoir rotatoire, parce que la molécule n'a pas d'autre élément de symétrie qu'un seul axe de période binaire ($\alpha = \frac{2\pi}{2} = 180°$), perpendiculaire au plan du cycle des atomes. C'est ce que l'expérience a complètement confirmé. De la même façon on pourra prévoir que dans le cas analogue des deux *2.6-diméthyl-3.5-dicétopipérazines* isomères *cis*- et *trans* :

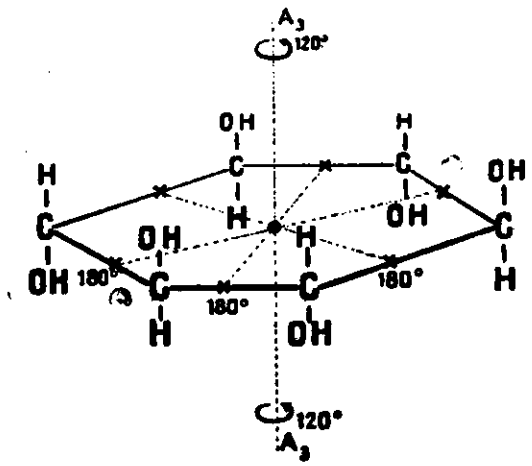
qui possèdent aussi deux atomes de carbone asymétriques d'après l'ancienne théorie, cette fois ce sera exactement le dérivé *trans* (III) qui pourra être dédoublé en deux isomères optiques, parce qu'il n'a qu'un seul axe de symétrie binaire situé dans le plan du cycle d'atomes, tandis que le dérivé *cis* (IV), qui a un plan de symétrie S' perpendiculaire au plan du cycle, ne sera pas dédoublable d'une telle manière.

Les *inosites* du type :



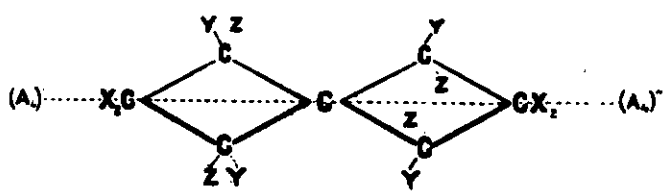
d. l

peuvent exister en deux formes *dextro-* et *lévogyres*, parce qu'elles ne possèdent qu'une symétrie purement *axiale*; mais une *inosite* de la configuration :

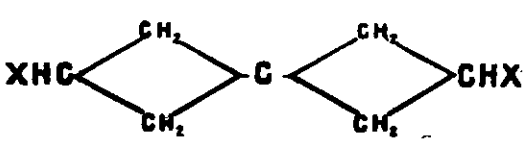


ne sera pas dédoublable, parce que sa symétrie moléculaire est caractérisée non seulement par un système d'axes de rotation, mais, de plus, par la présence de trois plans de symétrie, situés comme dans les cristaux du spath d'Islande.

De la même façon, les molécules du genre représenté par la formule de structure suivante :



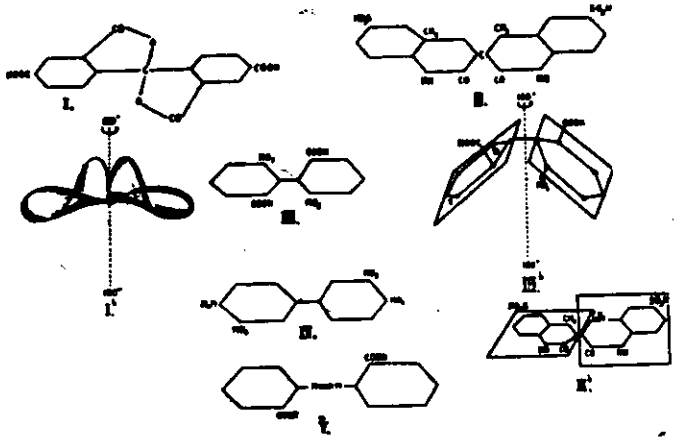
ne seront pas dédoublables, malgré la présence de plusieurs atomes dits « asymétriques » et quoiqu'elles ne possèdent pas de plans de symétrie. Mais elles ont une symétrie particulière qui est définie par la présence d'un axe quaternaire du deuxième ordre (symétrie alternante), et c'est pourquoi elles ne diffèrent pas de leur image spéculaire. Au contraire, les molécules plus simples de la structure :



seront vraiment dédoublables, parce qu'elles sont complètement asymétriques.

Plus convaincants encore sont les cas suivants, se rapportant

aux formules structurales des trois composés différents: de la *dicétolactone de l'acide benzophénone-2.4.2'.4'-tétracarboxylique* (I); *de l'acide bis-dihydrocarbostyrile-3.3'-spirane-disulfonique-6.9'* (II); et de *l'acide-6.6'-dinitro-diphénique* (III) :



Personne ne prétendra que ces molécules possèdent un seul atome de carbone asymétrique d'après la théorie usuelle; de plus, leur constitution montre évidemment une symétrie apparente de degré considérable, et leurs configurations ne sont, en tout cas, nullement « asymétriques », comme l'exige la théorie classique. Mais elles sont néanmoins toutes trois dédoublables en des isomères optiquement actives, qui, d'après les expériences, sont doués d'un pouvoir rotatoire considérable. Le premier corps fut dédoublé par MM. Mills et Nodder (1) à l'aide des sels dérivés des *α-phényléthylamines* dextro- et lévogyres; le second par MM. Leuchs, Conrad et Von Katinszky (2) au moyen des sels dérivés de la *quinine*; et le dernier, — le cas le plus remarquable peut-être, — par MM. Christie et Kenner (3) au moyen des sels de *brucine*. C'est par suite de cette circonstance particulière qu'en réalité ces trois substances possèdent, dans leurs molécules *entières*, un seul axe binaire de révolution (I et III), ou bien qu'elles sont vraiment tout à fait exemptes de tout élément de symétrie (II^b), et que, à cause de cela elles doivent avoir des configurations différentes de leurs images dans un miroir plan. Ce sont donc de vrais « racémiques », dont les molécules (I, par exemple) ont la symétrie d'une hélice

(1) W. H. Mills et C. R. Nodder, *Journ. chem. Soc.*, Londres, 1920, t. **117**, p. 1407.

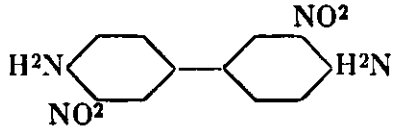
(2) H. Leuchs, E. Conrad et H. von Katinszky, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 2131.

(3) G. H. Christie et J. Kenner, *Journ. chem. Soc.*, Londres, 1922, t. **121**, p. 614.

à deux ailes inclinées, tandis que l'arrangement de la substance III se rapprocherait plutôt du schéma III^b de la figure.

La molécule II est complètement asymétrique (*fig.* II^b).

Les noyaux benzéniques de l'*acide dinitro-diphénique* ne sont évidemment pas coplanaires, mais situés dans deux plans inclinés sous un angle obtus, l'un par rapport à l'autre. Il est bon de remarquer que, d'après M. Kaufler (1) et d'autres chimistes, il y a lieu de se souvenir de la possibilité que, non seulement dans le cas des dérivés du *biphényle*, mais aussi dans le cas des dérivés du *naphtalène* et de l'*anthracène*, les noyaux benzéniques ne doivent pas nécessairement être coplanaires. Ainsi, par exemple, la *dinitrobenzidine* :

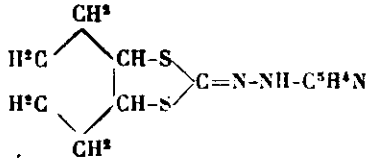


qu'on obtient (2) par la nitration de la *diacétylbenzidine*, devrait aussi être dédoublable, parce qu'elle n'a qu'un seul axe de symétrie binaire. Si, dans l'avenir, la supposition de M. Kaufler se confirme dans les cas des dérivés du *naphtalène* et de l'*anthracène*, aussi bien que dans les cas déjà mentionnés, il sera alors nécessaire d'examiner de la même manière toute une série des dérivés de ces hydrocarbures, afin de constater s'ils sont vraiment des corps racémiques dédoublables. Peut-être faut-il encore ajouter à ceux-ci les cas d'un certain nombre de composés *azo-* et *azoxy-* des séries homo- ou hétérocycliques. C'est précisément dans les dérivés

(1) F. Kaufler, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 3250. — Voir aussi *Journ. chem. Soc.*, Londres, 1914, t. **105**, p. 1437, 2473; 1915, t. **107**, p. 1495; 1921, t. **119**, p. 593.

(2) P. Brunner et O. N. Witt, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1023; H. King, *Proc. chem. Soc.*, Londres, 1914, t. **30**, p. 250.

(3) Récemment, MM. Mills et Schindler [W. H. Mills et H. Schindler, *Journ. chem. Soc.*, Londres, 1923, t. **123**, p. 312] ont réussi à dédoubler la *pyridylhydrazone du cyclohexylène-dithiocarbonate* :



en ses antipodes optiques, au moyen des *d-bromocamphre-sulfonates*. Cette molécule est complètement asymétrique pour la même cause que dans le cas mentionné ci-dessus. Cependant, il faut que *4*, et non *2* isomères soient possibles ici, qui sont deux à deux énantiomorphes et qui sont en relation des structures *cis* et *trans*.

intensivement colorés de ces diverses catégories qu'on aura chance de trouver des sujets fort intéressants au point de vue optique. Nous sommes en train de faire des expériences de cette espèce.

Au sujet des faits considérés ici, les chimistes doivent arriver à cette conviction que le moment est venu d'envisager la question de la configuration moléculaire en rapport avec le pouvoir rotatoire sous un autre point de vue qu'on ne l'a fait jusqu'ici. Pourquoi se fatiguer plus longtemps à chercher vainement des définitions universellement applicables de l'atome de carbone « asymétrique », quand le critérium pour la manifestation de l'activité optique moléculaire doit évidemment être cherché ailleurs? Il sera plus sage d'abandonner la doctrine des atomes asymétriques sous sa forme présente, comme théorie scientifique directrice, en la conservant peut-être seulement comme un moyen didactique pour l'enseignement élémentaire aux jeunes chimistes, tout en les avertissant en même temps de son caractère trop limité, mal définissable et risquant souvent de jeter de la confusion. Pour les investigateurs, cependant, elle a, dans sa forme présente, joué son rôle historique. Mais comme nous sommes arrivés à la situation présente de nos vues théoriques, et comme nous avons obtenu une perspective plus vaste et un aperçu plus étendu des phénomènes, grâce aux recherches nombreuses que la théorie ancienne a provoquées, il vaut mieux avouer maintenant que le cas de « l'atome asymétrique » ne représente en réalité *qu'un cas tout spécial* parmi les autres, qui, en général, s'harmonisent avec un point de vue beaucoup plus universel. Il semble donc préférable de faire usage seulement du *principe de symétrie*, qui a une portée plus étendue comme base fondamentale des déductions théoriques concernant les phénomènes discutés ici, que de nous attarder trop dans cet ordre d'idées à la conception plus limitée et souvent perturbante des atomes dits asymétriques. En considérant les résultats obtenus pendant les dix dernières années, il est réellement urgent de quitter la théorie des atomes asymétriques sous sa forme actuelle comme le point de départ fondamental dans le développement de nos vues concernant les relations qui semblent exister entre la composition moléculaire des substances et leur activité optique, et de retourner aux vues originales énoncées, il y a plus de soixante ans, par Louis Pasteur. C'est l'hommage le plus pur que nous puissions rendre à la mémoire de son génie brillant d'investigateur.

3. Ainsi, messieurs et chers collègues, si on considère le cas où

un atome asymétrique est vraiment présent, comme un cas spécial déjà relativement compliqué, tandis qu'on regarde la dissymétrie de la molécule entière, — conformément à PASTEUR, — comme la condition essentielle dont dépend l'activité optique observée, on doit ensuite se poser cette question : quelle sera dans le cas où se trouve un atome polyvalent lié à quatre radicaux différents, l'influence spécifique de chacun des deux facteurs superposés ici sur la valeur absolue et le caractère spécial du pouvoir rotatoire, dont la molécule étudiée est douée?

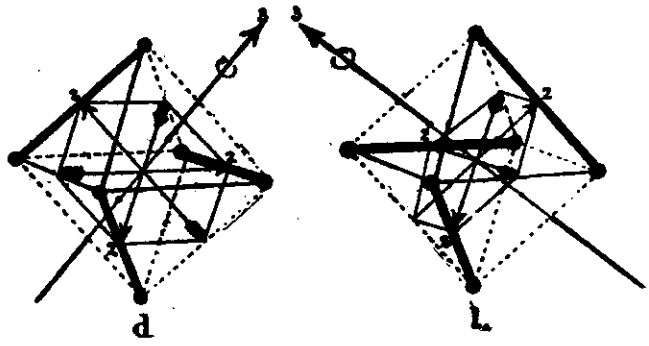
Pour répondre à cette question, il faut se rappeler que précisément les cas plus simples, où une activité optique moléculaire se manifeste, mais où de tels atomes asymétriques d'après la théorie classique ne sont *pas* présents, et où donc le contraste chimique des radicaux n'entre plus comme facteur accompagnant, qui trouble les phénomènes, seront ceux qui pourront nous fournir des données plus pures et plus translucides afin d'indiquer quelle sera l'influence de l'arrangement dissymétrique des atomes lui-même, et ensuite quelle influence devra être attribuée aux différences chimiques des substituants, s'il s'agit des cas de la première espèce, considérés jusqu'ici presque exclusivement par les chimistes.

C'est de ce point de vue que l'étude des sels complexes de WERNER, dérivés des métaux trivalents comme le *chrome*, le *cobalt*, le *rhodium*, l'*iridium*, le *fer*, etc., ou tétravalents comme le *platine*, et des radicaux ou autres substituants tous égaux entre eux, doit être d'un intérêt primordial, parce que parmi ces dérivés se trouvent exactement les exemples, où des substituants tous *identiques* sont distribués dans l'espace d'une manière vraiment dissymétrique. C'est dans cette direction que les données quantitatives doivent être accumulées, qui, plus tard, serviront sans doute et en premier lieu à l'explication finale des relations, encore à peu près inconnues et extrêmement compliquées, qui existent entre la structure des molécules et leur activité optique.

Dans tous les cas étudiés de ces sels complexes, le nombre de coordination de ces métaux tri- ou tétravalents est, d'après la théorie de WERNER et conformément à l'expérience, égal à *six*. Alors, si on substitue les six liens de coordination par trois molécules soit d'une base *bi*valente, comme les *diamines aliphatiques*,

(1) Voir aussi P. LIPP, *Jahrb. f. Rad. u. Electr.*, 1911, t. 8, p. 275; F. M. JAEGER, *Lectures on the Principle of Symmetry*, etc., 2e éd., Amsterdam, 1920, p. 204-322; une translation française de ce livre apparaîtra en peu de temps chez la maison GAUTHIERS-VILLARS à Paris.

soit par trois ions négatifs des acides *bi*basiques, l'ion complexe ainsi formé aura une symétrie relativement élevée. On peut, par exemple, introduire dans l'ion complexe trois molécules d'*éthylène-* ou d'*α-propylènediamine*, ou trois anions des *acides oxalique*, *malonique*, *tartrique*, etc. Dans tous ces cas, les ions complexes de ce genre possèderont en réalité, précisément à cause de l'égalité des substituants, la symétrie particulière qui est d'ailleurs caractéristique pour les cristaux de *quartz*; à savoir : un axe ternaire et trois axes binaires unipolaires situés dans un plan perpendiculaire à l'axe ternaire. Et par suite des mêmes causes qui ont pour conséquence l'existence des cristaux de *quartz* en des formes *droites* et *gauches* non-superposables :



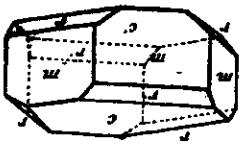
qui montrent, comme on sait, un pouvoir rotatoire opposé dans les deux cas, — les ions complexes mentionnés pourront eux aussi se manifester sous deux configurations énantiomorphes, parce qu'ils ne possèdent pas d'autre symétrie qu'une symétrie purement *axiale*, quoique d'un degré assez élevé.

C'est dans le but d'étudier ces relations supposées plus simples en ce qui concerne l'activité optique et la forme cristalline, que nous avons préparé (1) toute une série de ces sels complexes du type des *lutéo-cobaltiques*, comme : les sels *triéthylènediamminés*, *tripropylènediamminés*, et des types des *trioxalates*, *trimalonates* et *tritartrates* complexes du *cobalt*, du *chrome*, du *fer*, du *rhodium*, de l'*iridium* et du *platine*. Ensuite, après leur dédoublement en des isomères optiques, nous avons étudié avec soin leurs formes cristallines et leur dispersion rotatoire en solution pour toute une série de longueurs d'onde dans le spectre visible. Malgré l'identité absolue des substituants arrangés dissymétriquement dans l'espace autour de l'atome métallique central, le pouvoir rotatoire de ces sels apparut vraiment énorme, plus

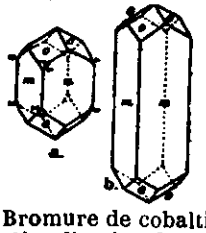
(1) F. M. Jaeger, *R. tr. ch. P.-B.*, 1920, t. 38, p. 171-314.

considérable que dans la plupart des cas où on a affaire à des combinaisons carbonifères possédant des atomes de carbone dits « asymétriques ». De plus, le caractère de la dispersion rotatoire de ces sels est souvent d'une nature tout à fait exceptionnelle,

Bromure de cobalti-triéthylènediamine racémique.



Chlorure de rhodium-triéthylènediamine racémique.

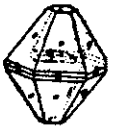


Bromure de cobalti-triéthylènediamine dextrogyre.

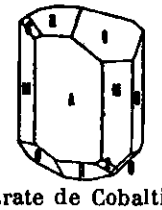
Bromure de cobalti-triéthylènediamine lévogyre.

Bromure de rhodium-triéthylènediamine actif.

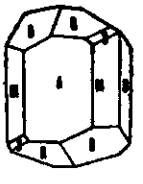
Chlorure de chromi-triéthylènediamine racémique.



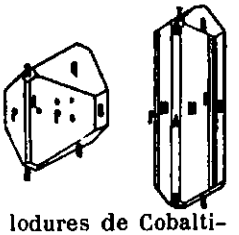
Iodure de cobalti-triéthylènediamine racémique.



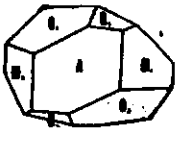
Nitrate de Cobalti-triéthylènediamine lévogyre.



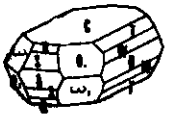
Nitrate de Cobalti-triéthylènediamine dextrogyre.



Iodures de Cobalti-triéthylènediamine dextro- et lévogyres.



Nitrate de Rhodium-triéthylènediamine lévogyre.



Iodure de Rhodium-triéthylènediamine lévogyre.

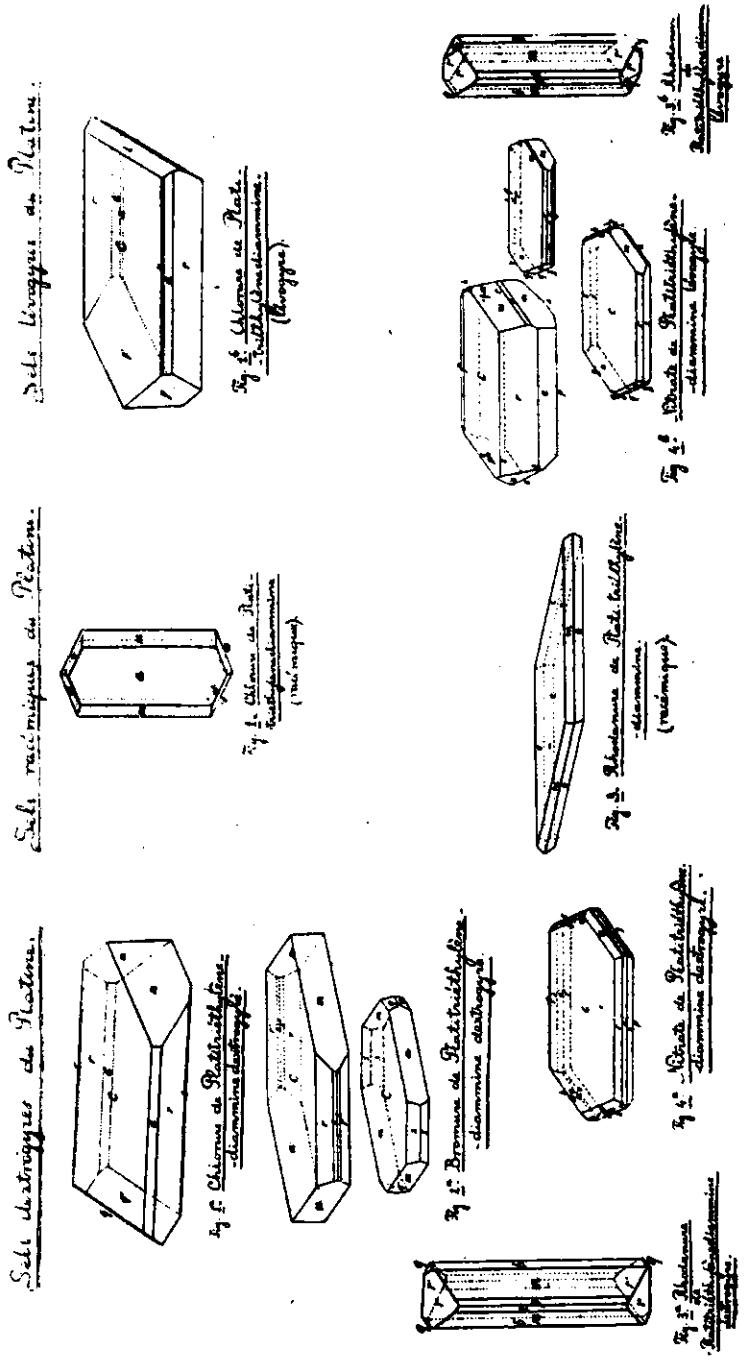
tant en ce qui concerne les valeurs absolues trouvées, qu'en sa conduite en fonction des longueurs d'onde. Alors, il ressort clairement que la grandeur du pouvoir rotatoire est en premier lieu dominée par l'arrangement dissymétrique même des radicaux et de leurs liaisons dans l'espace, c.-à-d. par le mode particulier de

leur distribution tridimensionnelle, et puis par la fonction chimique de ces radicaux substitués. On comprend, dès lors, pourquoi les recherches nombreuses ayant pour but de trouver des relations entre le pouvoir rotatoire et la nature spécifique ou les masses relatives des substituants n'ont, jusqu'ici, pas encore pu nous fournir des résultats d'une nature proprement dite générale. Car il est clair qu'après tout le caractère chimique des substituants ne peut plus être considéré comme une cause prédominante réglant la valeur absolue du pouvoir rotatoire, mais que cette nature chimique est plutôt une cause secondaire. Néanmoins, il faut se rappeler que la distribution et la position mutuelle des radicaux dans l'espace, ou pour mieux dire, celle des liaisons entre ces radicaux et l'atome central polyvalent, seront souvent et entre certaines limites dépendantes, à leur tour, du caractère chimique particulier de ces radicaux.

En ce qui concerne les formes cristallines de ces isomères optiques, il est remarquable que, conformément à la loi énoncée par Pasteur, elles montrent une symétrie *purement axiale* (1). Ces formes cristallines sont vraiment non-superposables, et de plus, on rencontre par ex. dans plusieurs des *oxalates* complexes et optiquement actifs, des formes cristallines ayant la même symétrie que celle que nous avons attribuée ci-dessus à l'ion complexe lui-même. Souvent ces formes cristallines ressemblent même rigoureusement à celles du *quartz* cristallisé lévo- et dextrogyre, avec leur tétartoédrie trigonale caractéristique et bien connue. C'est ce à quoi on s'attendrait peut-être ; mais il est utile de relever, ici, que cette symétrie particulière est évidemment absente, souvent par le fait que le nombre des molécules d'eau de cristallisation, — nombre qui dépend des valences secondaires souvent mal définissables, — est, en plusieurs cas, inconciliable avec la symétrie caractéristique de l'ion complexe lui-même. Par suite un changement inattendu de la symétrie de l'édifice cristallin total en est souvent la conséquence. Dans quelques cas, nous avons observé des formes cristallines dans les sels racémiques de ces séries, qui à leur tour manifestent aussi une symétrie trigonale, mais cette fois à un degré plus élevé, parce que ces cristaux possèdent en réalité des plans de symétrie adjoints. Cela se rapproche à un certain degré d'une symétrie trigonale, mais superposable, des ions complexes racémiques. Cependant, dans les cas mentionnés ici, l'eau de cristallisation apparaît également, souvent, comme

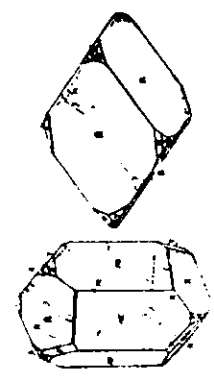
(1) Voir aussi F. M. Jaeger, *Zeits. f. Kryst. u. Miner.*, Groth, *Festschrift*, 1923.

facteur troublant. Il est remarquable que, contrairement au fait que la valeur absolue de la rotation optique de ces sels n'est évidemment influencée ou diminuée en aucune façon par l'identité

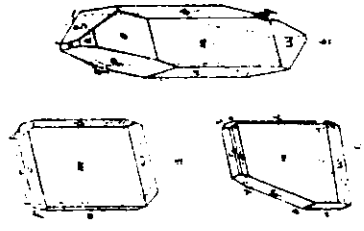


des substituants, la forme cristalline, au contraire, semble souvent touchée par cette circonstance particulière, tant qu'on observe l'absence évidente, ou mieux : le développement très affaibli des formes combinatoires non superposables. Ainsi, par ex., pour les sels *triéthylènediamminés* du *cobalt* et du *rhodium*, et

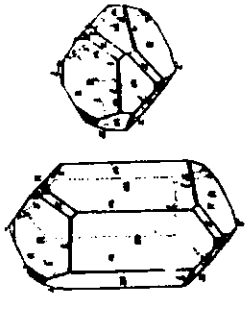
plus spécialement pour quelques-uns de leurs *halogénures*, il apparaissait souvent impossible de trouver des formes combinatoires méroédriques, qui pourraient indiquer la vraie symétrie



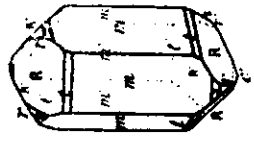
Oxalo-rhodiate de potassium lévogyre ($+1H^2O$).



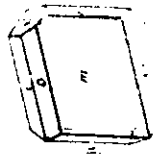
Oxalo-rhodiate de potassium racémique.



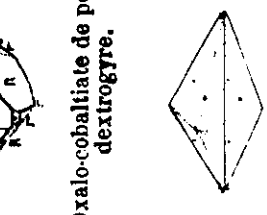
Oxalo-rhodiate de potassium dextrogyre ($+1H^2O$).



Oxalo-cobaltiate de potasse lévogyre.



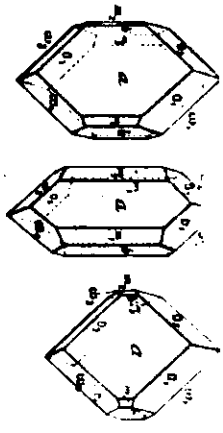
Oxalo-iridiate de potassium racémique ($4\,1/2\,H^2O$).



Oxalo-cobaltiate de potasse dextrogyre.

Oxalo-iridiates de potassium actifs.

Malono-rhodiate de potassium lévogyre ($+1\,1/2H^2O$).

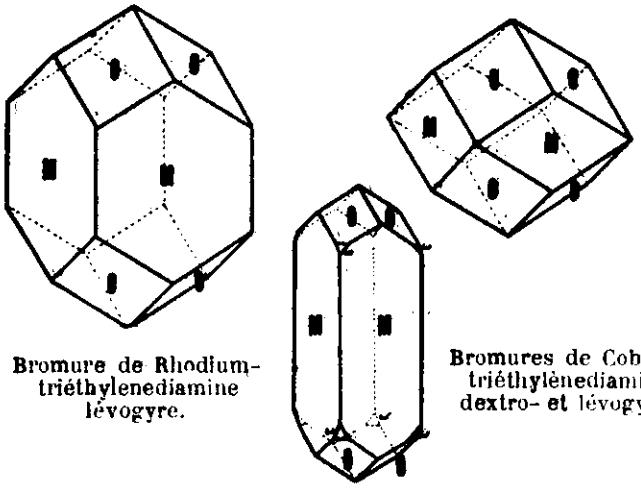


Malono-rhodiate de potassium racémique ($+3H^2O$).

Malono-rhodiate de potassium dextrogyre ($+1\,1/2\,H^2O$).

non superposable. Malgré cela, nous sommes portés à supposer la présence d'une telle symétrie méroédrique aussi chez les individus cristallisés étudiés ici. Dans les cas mentionnés il était

même impossible de démontrer l'existence de la symétrie spécifique supposée :



Bromure de Rhodium-triéthylenediamine lévogyre.

Bromures de Cobalti-triéthylènediamine dextro- et lévogyre.

à l'aide des méthodes physiques usuelles, comme par ex. l'étude des figures de corrosion sur les faces des cristaux (1). L'étude des autres sels d'une telle série, par ex. des *perchlorates*, des *sulfocyanures* ou des *nitrates*, révélait alors souvent la présence indubitable de la symétrie non-superposable. C'est pour cela que l'absence apparente de la symétrie de ce genre chez les *chlorures* ou *bromures* ne peut être considérée que comme accidentelle, et qu'elle ne doit être interprêtée que seulement exprimée d'une façon extrêmement faible, sans doute à cause de l'influence de l'identité chimique des trois substituants bivalents, distribués

(1) Cependant, ces cristaux, par exemple les cristaux tétragonaux des *bromures* de *cobalti-* et *rhodium-triéthylènediammine* dextro- et lévogyres, manifestent un pouvoir rotatoire dans la direction de l'axe optique, sans qu'il y ait une indication, ici, de mâcles polysynthétiques et d'une symétrie apparente.

M. Longchambon, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 174, a démontré récemment que la dispersion rotatoire des substances actives cristallisées ou liquides ne semble pas être considérablement modifiée par l'état d'agrégation : ainsi, p. e., pour le *saccharose* elle est rigoureusement égale pour le corps solide ou fondu. De ces recherches il me semble ressortir que la rotation moléculaire est effectivement variable avec les directions dans la molécule chimique elle-même, et que les différences de l'activité optique des cristaux de ces substances et des solutions ou fusions ne sont causées que par une orientation parallèle de ces molécules plus ou moins parfaite, qui, — du moins en l'absence d'un champ de force extérieur, — dépend de la mobilité plus ou moins grande des molécules dans les divers états d'agrégation sous l'influence de l'agitation thermique.

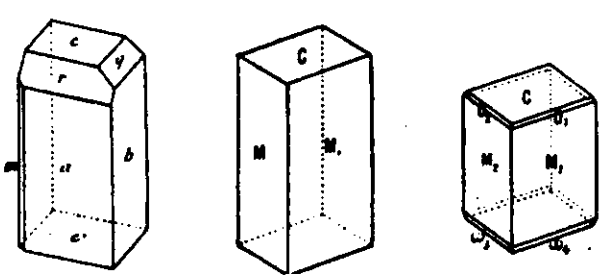
Alors, le pouvoir rotatoire des corps fondus, p. e., devrait être variable en appliquant certaines forces extérieures, aptes à faire varier le degré d'orientation moléculaire des particules actives. C'est ce que des recherches ultérieures devront vérifier.

dissymétriquement dans l'espace autour de l'atome central. C'est donc bien *le manque de contraste chimique* entre les radicaux attachés à l'atome métallique central, qui se fait sentir, cette fois, par la faiblesse du développement des formes méroédriques; tandis que l'activité optique, de son côté, semble être principalement dominée par l'arrangement dissymétrique, qui est à son tour indépendant des différences ou de l'identité de ces substituants. D'ailleurs, cela ne signifie pas que la présence d'un tel contraste chimique des substituants entraînera, nécessairement, la manifestation claire de la méroédrie des formes cristallines : au contraire, on a trouvé depuis longtemps déjà parmi les combinaisons carbonées ordinaires doués de pouvoir rotatoire, nombre de cas où, malgré la présence d'un atome de carbone lié à quatre radicaux différents, cette hémiédrie ou tétartoédrie non-superposable des formes cristallines ne se laisse nullement dévoiler. Ce que j'ai voulu dire, c'est simplement que le *manque* de contraste chimique entre les substituants semble souvent être un facteur, qui est *défavorable* à une manifestation rigoureuse des formes méroédriques des cristaux (1).

4. En relation avec les recherches cristallographiques des sels complexes de ce genre, il y a encore une chose qui est digne de notre attention. En dédoublant le *chlorure de cobalti-triéthylènediamminé :* $[Co\ (en)_3]\ Cl^3 + 3\,H_2O$ à l'aide du *chloro-dextrotartrate* de l'ion complexe, c'est le *chloro-d-tartrate* de l'ion cobaltifère *dextrogyre*, qui se dépose d'abord, parce que ce sel est le moins soluble des deux. Mais en traitant de la même manière le sel correspondant du *rhodium*, c'est alors qu'on obtient le sel *rhodique lévogyre* du *chloro-d-tartrate* le moins soluble, après avoir éliminé l'acide tartrique. De ces relations de solubilité, M. Werner a conclu que les configurations dans l'espace du *cobalti-triéthylènediamminé dextrogyre* et celle du *rhodium-triéthylènediamminé lévogyre* seraient analogues; ou, — ce qui signifie la même chose, — que le remplacement de l'atome central du *cobalt* par un atome du *rhodium* dans une des deux configurations possibles de l'ion complexe, changerait non seulement la valeur *absolue* de la rotation optique pour une certaine longueur d'onde, mais qu'en même temps il renverserait de positif en

(1) Voir : F. M. Jaeger, *Lectures on the principle of Symmetry*, etc., 2e édit., Amsterdam, 1920, p. 270-276. Alors la remarque de M. A. Duffour, *Bull. Soc. min.*, 1922, t. 45, p. 51-52, à l'occasion du même fait observé dans les cristaux de l'*iridodichloro-dioxalate-tripotassique* actif (Délépine), n'est pas tout-à-fait justement placée.

négatif le signe algébrique de la rotation, et *vice versa*. Il est des plus probables, cependant, que cette conclusion est inexacte. Les relations de solubilité, même pour des sels d'une série homologue, dépendent souvent de tant de causes compliquées, et elles sont fréquemment si capricieuses, qu'il semble fort hasardeux, à ce moment, d'en déduire des conclusions regardant la constitution des molécules considérées. Sans doute il sera plus prudent de faire ici usage d'une propriété des corps chimiques, qui dépend à un degré beaucoup plus sensible de la structure tridimensionelle elle-même des molécules, et qui est plus étroitement liée aux changements de cette structure, à savoir : de leur *forme cristalline*. Or, nous avons démontré en premier lieu par des recherches exactes, qu'aussi dans leurs sels complexes *racémiques* le *cobalt* et le *rhodium* trivalents se remplacent tout à fait *isomorphément*, comme cela est constaté déjà dans le cas des sels simples de ces métaux. Ensuite, nous avons constaté que cette substitution isomorphe des deux métaux est rigoureusement conservée aussi dans le cas des sels complexes *optiquement actifs* de tout genre; c'est-à-dire que, dans ces complexes actifs, le remplacement du *cobalt* par le *rhodium*, et inversement, ne cause qu'une déformation relativement faible de toute la configuration stéréométrique de l'ensemble. Si maintenant, on compare les formes cristallines des *chloro-d-tartrates les moins solubles dans les deux cas*, on est, au contraire, frappé aussitôt par la *diversité absolue des formes cristallines* des *chloro-d-tartrates cobaltique* et *rhodique* : non seulement ces sels ne manifestent aucune isomorphie de ce genre ou même aucune analogie :

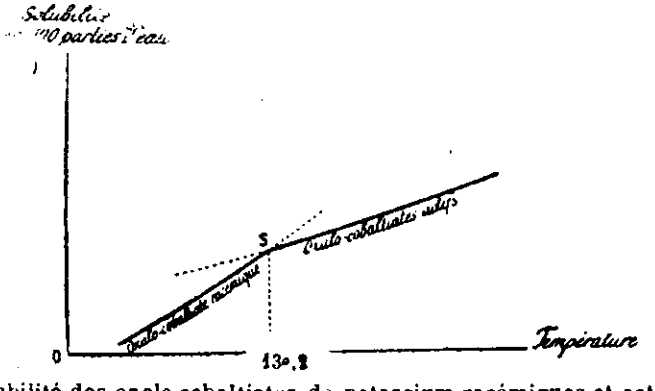


Chloro *d*-tartrate de *d*-cobalti-triéthylènediamine. Chloro *d*-tartrate de *l*-rhodium-triéthylènediamine.

mais ils se comportent plutôt comme deux corps complètement *étrangers* l'un à l'autre. En réalité, l'explication de ce fait semble facile, si on admet que l'on a ici affaire à des *chloro-d-tartrates* d'ions complexes à configuration *non*-analogues dans les deux cas : alors les combinaisons produites doivent vraiment être en relation

de substances complètement étrangères l'une à l'autre. L'observation que le sel *rhodique* déposé d'abord est *lévogyre*, mais le sel *cobaltique* correspondant *dextrogyre*, s'explique alors simplement par la supposition naturelle que la configuration du sel *rhodique*, déposé est *inverse* de celle du sel *cobaltique triéthylènediamminé*. Il faut donc conclure que la substitution de l'atome du *cobalt* par le *rhodium* ne change ici, très probablement, que les valeurs absolues du pouvoir rotatoire, mais non pas son signe algébrique.

Du reste, les racémiques et les antipodes optiques de ces séries de sels complexes se comportent, l'un envers l'autre, d'une façon complètement analogue à celle dans le cas des substances carbonées, qui possèdent un ou plusieurs atomes de carbone dits « asymétriques ». Ce sont les mêmes règles et les lois ordinaires des équilibres hétérogènes valables dans ce domaine qui déterminent aussi les relations mutuelles dans les cas considérés ici : les conditions de stabilité et de solubilité entre certaines limites de température où, soit les racémiques, soit les antipodes représentent les phases les plus stables l'un par rapport à l'autre, sont rigoureusement les mêmes que celles qui ont été déduites, il y a une trentaine d'années, par M. Bakhuis Roozeboom. C'est ainsi que nous avons pu démontrer par ex., que le dédoublement de l'*oxalorhodiate de potassium* en ses antipodes optiques par une cristallisation spontanée, comme cela fut signalé, autrefois, par M. Werner, ne s'effectue point en réalité du tout sous les conditions désignées de l'expérience; tandis qu'un semblable dédoublement par cristallisation spontanée a lieu réellement dans le cas de l'*oxalocobaltiate* de *potassium* vert, où la température de transformation sous la pression ordinaire est située à 13°,2. L'*oxalocobaltiate de potassium* est donc le premier cas bien constaté d'un sel

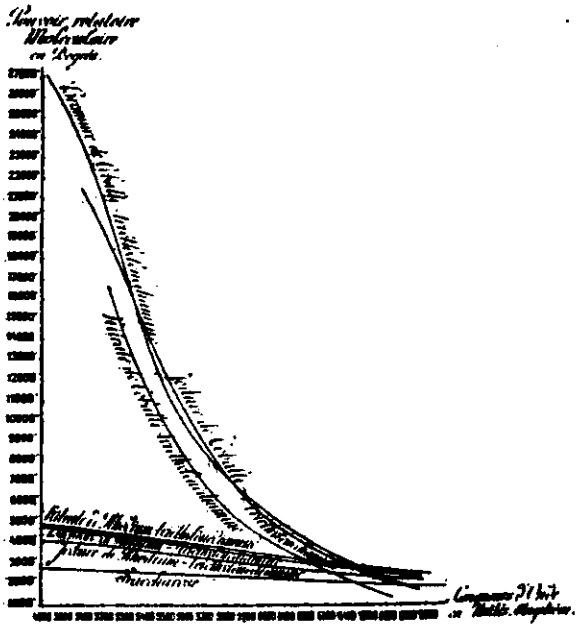


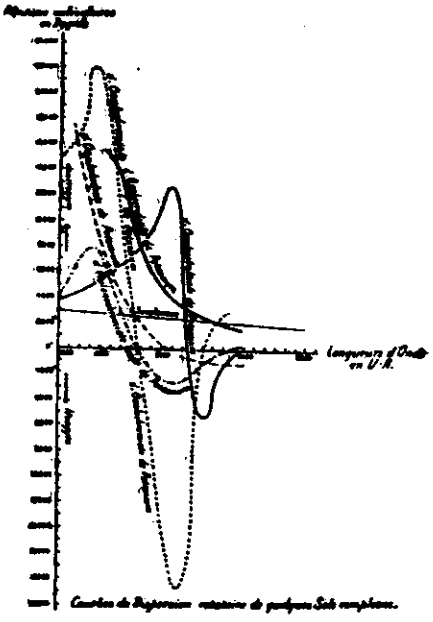
Solubilité des oxalo-cobaltiates de potassium racémiques et actifs

métallique qui se dédouble par la voie classique de la « cristalli-

sation spontanée », trouvée par PASTEUR chez le *racémate d'ammoniaque et de sodium.*

5. Fixons maintenant plus spécialement notre attention, messieurs, sur les *propriétés optiques* de ces sels remarquables. C'est la *dispersion rotatoire*, en rapport avec l'*absorption spécifique* dans le spectre visible, qui représente vraiment un des phénomènes les plus intéressants manifestés par ces substances souvent intensivement colorées, dont nous avons, maintenant aussi, commencé l'étude exacte à l'aide d'un polarimètre muni d'un analyseur elliptique. Quelques-unes des courbes qui expriment





les valeurs de la rotation optique en fonction des longueurs d'onde sont reproduites ici dans le but d'une orientation plus exacte. Le caractère de la dispersion rotatoire de ces sels est, comme on le voit, souvent fort étrange et ce qu'on appelle *anormale* (1). Aussi, l'effet étudié pour la première fois, il y a

(1) M. LOWRY (Rapport du 1er Conseil de Chimie de l'Institut SOLVAY, Bruxelles, 1922) a suggéré qu'il serait préférable de faire plutôt une distinction entre la dispersion rotatoire « simple » ou « complexe », qu'entre la dispersion rotatoire « normale » et « anormale », la rotation simple étant décrite par un seul terme : $\frac{k}{\lambda^2-\lambda_0^2}$ de l'équation de DRUDE, la rotation complexe par deux termes au moins de ce genre : $\frac{k_1}{\lambda^2-\lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2-\lambda_2^2}$, dans lesquels k_1 et k_2 ont des valeurs différentes. L'explication de la dispersion rotatoire anormale donnée par M. LOWRY, qui la suppose comme causée le plus souvent, sinon toujours,

environ vingt-cinq ans, par M. Cotton : le « dichroïsme circulaire », se rencontre ici dans nombre de cas (2). Il consiste en ce que les deux vibrations circulaires de sens opposé, qui, selon Fresnel, se propagent dans la solution active avec des vitesses inégales, sont absorbées inégalement par le milieu qu'elles traversent, de telle façon que leurs amplitudes sont finalement réduites à des valeurs différentes.

Alors la vibration résultante sortant de la solution n'est plus rectiligne, mais faiblement elliptique. Ce n'est pas, cependant, dans toutes les bandes d'absorption de la solution colorée, que l'effet Cotton se présente : il manque évidemment dans quelques-unes d'elles, tandis que dans les autres il se manifeste souvent d'une manière fort prononcée. C'est ce qu'on observe en réalité aussi dans le cas de ces sels, — fait important, qui a déjà été prévu dans la théorie classique de la dispersion de M. Drude.

C'est précisément par suite des relations évidemment existantes entre l'*absorption spécifique* dans le spectre visible de ces sels colorés et le caractère de leur *dispersion rotatoire*, — relations qui sans doute devront plus tard être étendues aussi pour les parties invisibles du spectre, — que nous sommes, pour leur

par la superposition des actions optiques de deux espèces de molécules présentes dans la solution et en équilibre mobile (isomérie dynamique; tautomérie) est certainement trop exclusive. Déjà M. Tschugaeff a fixé l'attention sur ce fait qu'une action mutuelle de deux centres d'activité dans la même molécule chimique, peut aussi bien causer une complexité de la dispersion rotatoire, qui, dans ce cas, possède toutes les caractéristiques d'une dispersion dite « anormale » (superposition intérieure des actions optiques). Il serait, par exemple, très difficile de donner une explication des dispersions aussi évidemment anormales que dans les sels complexes du *chrome*, du *cobalt*, etc., ayant trois substituants égaux dans leur ions complexes, par cette présence de deux formes desmotropes ou isomères de ces ions dans les solutions étudiées. A mon avis, les causes de l'anomalie observée ici ne peuvent pas être cherchées ailleurs, qu'à l'intérieur des molécules complexes elles-mêmes. Voir aussi : T. M. Lowry et Abram, *Trans. Chem, Soc.*, Londres, 1919, t. **115**, p. 300; R. H. Pickard et J. Kenyon, *ibid.*, 1914, t. **105**, pp. 100, 830, 1115, 2226, 2262, 2644, 2677; 1915, t. **107**, p. 35, 115; M. T. Lowry, *ibid.*, 1915, t. **107**, p. 1195; L. Tschugaeff, *Trans. Faraday Soc.*, 1914, t. **10**, p. 70.

(2) A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1896, t. 8, p. 347. Voir aussi : H. Grossmann et A. Loeb, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. **72**, p. 93; M. F. Mc. Dowell, *Phys. Review*, 1905, t. **20**, p. 163; L. Natanson, *Bull. Acad. Sc.*, Cracovie, 1908, p. 764 et 1909, p. 25; E. Carvallo, *C. R.*, Paris, 1896, t. **122**, p. 985; L. B. Olmstead, *Phys. Review*, 1912, t. **35**, p. 31; G. Bruhat, *Ann. Phys.* (9), 1920, t. **3**, p. 237; *Phil. Mag.*, t. **28**, p. 302; Darmois, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1911, t. **22**, p. 247; E. Perucca, *Nuovo Cim.* (6), 1913, t. **5**; *Atti della R. Ac. di Torino*, 1919, t. **54**, p. 1013; etc., etc.

explication future, obligés de faire attention plutôt aux électrons résonateurs dans les molécules de ces corps à substituants égaux entre eux, qu'aux substituants matériels eux-mêmes. D'après la théorie de M. Drude, l'absorption des corps colorés ne dépend pas de *tous* les électrons de valence de la molécule, mais elle serait déterminée seulement par certains groupes spécifiques d'électrons résonateurs ; et de même le phénomène de l'activité optique dépend, sans aucun doute, en premier lieu de la configuration dans l'espace de certains groupes particuliers d'électrons, qu'on peut distinguer des autres électrons de valence dans la molécule, comme des « électrons (optiquement) actifs ». M. Born (1) a démontré, il y a quelques années, en admettant qu'il y ait pour la molécule certaines fréquences caractéristiques, qui peuvent causer les anomalies de la dispersion, tandis que pour les autres fréquences cette influence n'existerait pas, qu'au moins *quatre* électrons résonateurs de ce genre doivent être distribués dissymétriquement dans l'espace, c.-à-d. être situés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, pour que le phénomène de l'activité optique puisse se produire. Alors ces quatre électrons doivent, de plus, être liés entre eux par des forces élastiques ou quasi-élastiques, ou du moins par des relations d'attraction et de répulsion quelconques. L'hypothèse d'actions réciproques entre ces quatre électrons résonateurs est nécessaire, afin que leur distribution dissymétrique puisse réellement conduire à une déviation du plan de vibration d'un rayon lumineux polarisé qui doit traverser un agrégat de nombreuses molécules de cette espèce. Cette distribution dissymétrique des électrons actifs sera, en général, tout à fait parallèle à ce que le chimiste a coutume de considérer comme une distribution dissymétrique de la *matière* dans les molécules, parce qu'à chaque différence dans l'intensité des liaisons chimiques entre les atomes, comme elle s'établit quand des substituants différents sont liés à un même atome polyvalent, correspondra toujours une différence parallèle du caractère des mouvements et des positions moyennes des électrons, qui déterminent à leur tour la nature essentielle de ces liaisons. De là vient ce parallélisme remarquable, qui semble toujours exister entre « la configuration chimique » dissymétrique et « l'activité optique » des molécules, comme cela fut déjà exigé par Pasteur et comme c'est aussi réclamé d'une manière incomplète et non

(1) M. Born, *Phys. Zeits.*, 1915, t. **16**, p. 251 ; J. Stark, *Jahrb. f. Rad. u. Elektr.*, 1914, t. **11**, p. 194.

suffisamment générale par la théorie des « atomes asymétriques ». Ce que nous appelons d'ordinaire la « dissymétrie moléculaire », tant qu'elle est jugée par le chimiste au moyen de modèles de structure à trois dimensions, n'est en réalité pas autre chose que la configuration dissymétrique des groupes d'électrons actifs situés autour ou partiellement attachés à l'atome central polyvalent. Dans le cas des sels étudiés ici, il est en particulier évident que ce sont les électrons, soit dans la sphère extérieure ou secondaire de l'atome central et de ceux immédiatement liés à lui, qui par leur configuration dissymétrique doivent être considérés comme la cause essentielle de l'activité optique du sel et en même temps comme déterminant l'absorption spectrale caractéristique de ces substances intensivement colorées. Une première indication que ce sont précisément ces « électrons combinatoires » autour ou près de l'atome central, qui déterminent par leur arrangement spécifique tout le caractère optique de ces sels colorés, semble être donnée par quelques résultats préliminaires obtenus, il y a peu de temps, par deux de mes collaborateurs, MM. Lifschitz et Rosenbohm (1), qui ont étudié et comparé les spectres d'absorption de plusieurs séries de sels complexes à structure analogue du *cobalt*, du *chrome* et du *rhodium*. Ils ont constaté que malgré l'apparence différente de ces sels en ce qui concerne leur couleur, le caractère de l'absorption chez tous montre des analogies frappantes. Chez les sels *triéthylènediamminés* du *chrome*, du *cobalt*, etc., par exemple, les points d'inflexion ou les autres changements de direction des courbes d'absorption de ces sels analogues sont situés souvent à peu près aux mêmes fréquences. Ces analogies, en caractère général, indiquent au moins une certaine influence de la structure, qui est commune à toutes ces substances. Ce trait commun de leur absorption ne peut pas être autre chose que l'analogie dans l'arrangement des électrons combinatoires et actifs, qui relient les groupes coordonnés à l'atome métallique central. Alors le centre d'absorption, — le « chromophore », — est évidemment dans ces molécules immédiatement lié au centre de l'activité optique, et on pourra donc s'attendre à ce que l'absorption sélective de la molécule et son pouvoir rotatoire soient ici des phénomènes, qui montreront, en général, un parallélisme parfait.

Du reste, c'est à cause de notre ignorance momentanée par

(1) J. Lifschitz et E. Rosenbohm, *Zeits. f. wiss. Photogr.*, 1920, t. 19 p. 198; *Zeits f. phys. Chem.*, 1921, t. 97.

rapport à la distribution dans l'espace des électrons dans les atomes des éléments à nombre atomique déjà peu élevé, que toutes les images que nous nous formons pour nous expliquer l'arrangement de ces électrons restent encore spéculatives à un haut degré. Ainsi par ex. le *cobalt* a le nombre atomique égal à 27 en admettant avec Bohr, qui s'appuie sur les spectres à haute fréquence, ou avec Lewis et Langmuir, que la sphère intérieure de l'atome contient 2 électrons, les deux suivantes chacune 8 électrons, — il reste encore *neuf* électrons pour le *cobalt*, qu'on ne peut pas maintenant supposer être placés tous dans les quatrième et cinquième sphères, parce que les propriétés du *cobalt* ne correspondent pas à une telle supposition de structure. Il est donc à peine possible de s'imaginer, à ce moment, de quelle façon ces 9 électrons restants sont réellement arrangés dans l'espace et dans la sphère ou les sphères extérieures de l'atome considéré ; néanmoins ce sont précisément plusieurs de ces mêmes électrons, qui déterminent, avant tout, les liaisons spécifiques des groupes coordonnés avec lui. Aussi la tentative récente pour éviter cette difficulté, faite par M. Ladenburg (1), qui suppose l'existence d'une sphère à électrons, complétée quand elle en aurait *dix*, et qui agirait comme une espèce de cloison intercalaire dont la sphère extérieure de l'atome pourrait prêter des électrons ou en ajouter en cas de besoin, peut à peine être appelée satisfaisante. La supposition de la présence d'une telle « soupape de sûreté » présenterait des difficultés sérieuses déjà pour l'explication des propriétés optiques des sels complexes du *chrome*, quand ceux-ci contiennent dans l'ion complexe trois molécules d'une base bivalente. Les difficultés deviennent vraiment insurmontables et les structures proposées restent toujours très hypothétiques, quand il s'agit des atomes centraux à nombre atomistique encore plus élevé, comme par ex. dans le cas des sels du *rhodium* et de l'*iridium*. En vue de la complexité effarante des phénomènes optiques qui se présentent ici : leur absorption remarquable, la présence ou l'absence de l'effet Cotton dans les diverses franges ou bandes du spectre d'absorption, etc., toutes les théories de ce genre semblent au moment actuel être prématurées. Ce n'est qu'en mesurant avec une grande exactitude les diverses propriétés optiques de ces sels à composition analogue et bien connue, dans toute l'étendue du spectre visible et invisible, qu'on pourra réussir enfin, en augmentant peu à peu le nombre des cas ainsi étudiés, à

(1) R. Ladenburg, *Zeit. f. Elect.*, 1920, t. **26**, p. 268.

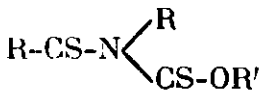
trouver des relations quantitatives d'une signification plus générale. Nous sommes, hélas, encore très éloignés de ce but.

6. Des courbes de dispersion rotatoire reproduites ici, on peut se convaincre que cette dispersion est beaucoup plus forte pour les sels de *triéthylènediamine* intensivement colorés en jaune-brunâtre ou orange du *cobalt* et du *chrome* que, par exemple, pour les sels incolores correspondants du *rhodium* ou du *platine*. Plus remarquables encore sont les dispersions anormales observées dans l'*oxalochromiate*, l'*oxalocobaltiate*, l'*oxalorhodiate* et l'*oxalo-iridiate de potassium*, qui sont tous intensément colorés en bleu-violet, en vert, en rouge-sang et en jaune. Pour l'*oxalorhodiate de potassium* la rotation change de signe algébrique pour une longueur d'onde de *597* μμ, où la rotation devient égale à *zéro*. Pour les longueurs d'onde plus grandes, le sel *dextrogyre* devient *lévogyre*, etc. Il est remarquable dans ce cas que le spectre d'absorption n'a *pas* une bande prononcée à cette fréquence. Le phénomène ne se répète pas pour l'*oxalo-iridiate* correspondant, dédoublé par M. Delépine (1) et moi-même à l'aide du sel de *strychnine*. Dans les cas de l'*oxalochromiate* et de l'*oxalocobaltiate de potassium*, la dispersion rotatoire anormale et très caractéristique est aussitôt évidente dans la forme des courbes. Malgré certaines analogies dans l'aspect général, il y a ici des détails qui dévient par rapport au changement du signe algébrique de la rotation pour les longueurs d'onde plus élevées. Un caractère analogue est montré aussi par les deux antipodes du *malono-chromiate de potassium*, que nous avons pour la première fois préparé et dédoublé à l'aide du sel de *strychnine*, tandis que le dérivé correspondant du *rhodium* trivalent, qui fut dédoublé au moyen du sel de *cinchonine*, a la forme de la courbe de dispersion plus traînante, comme cela se répète chez la plupart des sels *rhodiques* en comparaison avec les sels analogues des autres métaux trivalents mentionnés. Mais c'est, du reste, le seul point d'analogie qui existe, car la courbe de dispersion rotatoire possède ici une forme très différente de celle de l'*oxalorhodiate*, parce qu'elle manifeste un maximum pour une longueur d'onde de *580* μμ dans une partie du spectre, où il ne se trouve point de bande d'absorption prononcée de la substance.

Un fait analogue, c'est-à-dire la situation du maximum d'une courbe de dispersion rotatoire anormale dans une partie du spectre

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* de France (4), 1917, t. **21**, p. 157; *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 239. — G. Bruhat, *Bull. Soc. chim.* de France (4), 1915, t. **17**, p. 223. — Phil. Mag, 1915, t. **28**, p. 302.

qui est encore relativement éloignée des longueurs d'onde où se manifeste une absorption évidente de la substance, a été trouvé aussi par feu M. Tschugaeff (1) au cours de ses recherches sur les *xanthogénides* des alcools actifs, chez les *thiouréthanes substitués* du type :



où R' sont les radicaux *menthyle*, *bornyle* ou *fenchyle* lévogyres. L'influence sur la dispersion rotatoire d'une bande d'absorption semble alors éventuellement pouvoir se faire sentir aussi à des longueurs d'onde plus éloignées de celles qui sont caractéristiques pour la nature de l'absorption sélective des molécules étudiées.

Par rapport à la dispersion anormale, une seule remarque encore apparaît ici à sa place. Le phénomène mentionné ci-dessus, qu'une substance active possède dans une certaine partie du spectre un pouvoir rotatoire qui a le signe opposé à celui pour d'autres fréquences, mérite du côté des chimistes organiques plus d'attention que ceux-ci ne lui en ont accordée jusqu'ici. En mesurant, — comme c'est, hélas, trop souvent l'habitude, — la rotation spécifique d'un certain dérivé d'une substance optiquement active pour une *seule* longueur d'onde, par ex. seulement pour la lumière de *sodium* $[\alpha_D]$, on a souvent signalé un pouvoir rotatoire du dérivé, qui serait opposé à celui de la substance-mère. Il est bien probable que dans nombre de cas de ce genre une telle conclusion ne semblerait pas permise, si on se donnait la peine d'étudier la courbe complète de la dispersion rotatoire peut-être anormale et passant par le zéro pour une autre longueur d'onde.

Aussi la possibilité que des cas signalés d'inversion de Walden apparaîtront peut-être seulement apparents par suite d'une même cause, doit être considérée ici. C'est M. Karrer (2), qui, le premier, a fixé l'attention sur cette possibilité. Aussi M. Lowry (3), un des investigateurs les plus compétents de la dispersion rotatoire, a plusieurs fois insisté sur la nécessité de mesurer le pouvoir rotatoire des substances actives pour toute une série de longueurs d'onde, avant qu'on puisse juger du caractère spécial de l'activité optique des molécules chimiques étudiées. Des mesures pour une

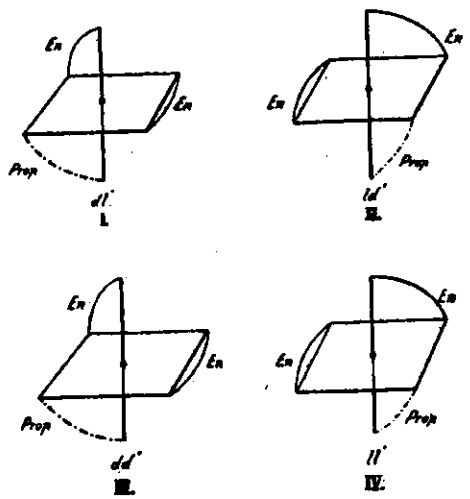
(1) L. Tschugaeff, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. **74**, p. 503.

(2) P. Karrer et W. Kaase, *Helv. chim. Acta*, 1919, t. **2**, p. 442-443 ; 1920, t. **3**, p. 244 ; voir aussi : B. W. G. Clough, *ibid.*, 1920, t. **3**, p. 233.

(3) Par exemple : M. T. Lowry, Rapport du Conseil de Chimie de l'Institut international Solvay, Bruxelles, 1922.

longueur d'onde seulement ne peuvent jamais fournir les données nécessaires pour discuter les phénomènes compliqués de l'activité optique des corps.

7. Beaucoup plus compliqués encore deviennent les phénomènes mentionnés chez les sels complexes optiquement actifs, si on introduit des substituants, qui, eux-mêmes, sont déjà doués de pouvoir rotatoire (1). Alors on aura la possibilité d'isomères qui différeront entre eux tant par l'activité des substituants introduits, que par l'activité de l'ensemble dissymétrique lui-même. Si nous laissons de côté ici les autres possibilités d'isomérie qui, par exemple, pourront se présenter quand dans les sels de *triéthylènediamine du cobalt*, une des molécules de la base bivalente est remplacée par une molécule d'*α-propylènediamine dextro-* ou *lévogyre*, nous pourrons, entre autres, distinguer les cas suivants :



dans lesquels I et II, et de même III et IV, sont des antipodes *complets* l'un de l'autre. De plus II et III (*ld'* et *dd'*) et de même façon I et IV (*dl'* et *ll'*) ne sont que des images énantimorphes par rapport à l'arrangement stéréométrique des électrons actifs du complexe lui-même, tandis que I et III (*dl'* et *dd'*) et de même façon II et IV (*ld'* et *ll'*) ne sont de telles images que par rapport à l'énantiomorphisme des molécules de l'*α-propylènediamine active* introduites dans la même configuration de l'ensemble. On devra alors s'attendre à ce que les phénomènes de dispersion rotatoire seront ici extrêmement compliqués, et c'est ce que l'expérience a confirmé dans les cas jusqu'ici très peu nombreux, où on a étudié ces relations remarquables (2).

(1) A. Werner, *Helv. chim. Acta*, 1918, t. 1, p. 5.

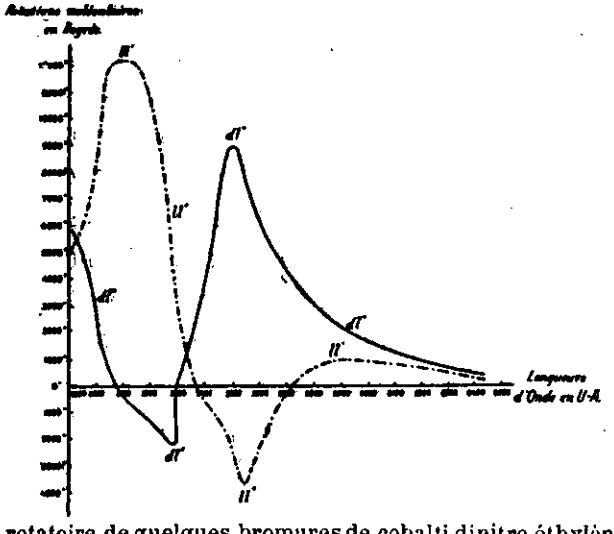
(2) A côté de la dispersion rotatoire anormale, qui est produite, comme l'a découvert Biot, par un mélange de deux substances actives en sens opposé et

Un exemple de ce genre qui a été minutieusement étudié est représenté par les isomères du *bromure de cobalti-dinitro-éthylènediamine-α-propylènediamine* :

$$\left\{ Co \begin{matrix} (en) \\ (prop) \end{matrix} (NO^2)^2 \right\} Br$$

M. Werner a préparé les vingt isomères possibles de ce sel, en introduisant les antipodes dextro- et lévogyres de l'*α-propylènediamine* dans les ions complexes énantiomorphes, et en combinant les produits ainsi obtenus deux à deux, afin d'obtenir de cette manière les corps partiellement ou totalement racémiques.

Si nous nous limitons ici aux sels correspondants du type *dl'* (et *ld'*) et *dd'* (et *ll'*), les courbes de la dispersion rotatoire correspondantes apparaissent comme suit :



Dispersion rotatoire de quelques bromures de cobalti-dinitro-éthylènediamine *l*-propylènediamine.

(L'échelle de cette figure est dix fois plus grande que celle de la figure précédente.)

Il y a ici plusieurs longueurs d'onde pour lesquelles la rotation change de signe algébrique, et la substance apparaît donc tantôt dextro-, tantôt lévogyre. On peut se demander : les groupes d'électrons actifs du complexe d'un côté, et ceux des substituants actifs de l'autre côté, s'influenceront-ils mutuellement, oui ou non? La supposition que leurs actions ne se superposeront pas simple-

douées d'une dispersion différente, M. Tschugaeff, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 2623, a distingué encore la dispersion rotatoire anormale *intramoléculaire*, qui est produite quand plusieurs centres d'activité optique, et de différente dispersion, sont simultanément présents dans une même molécule. Un exemple de ce genre a étudié par lui dans le cas de l'*éther lévo-menthylique de l'acide β-camphre-sulfonique dextrogyre*.

ment, ne semble pas du tout invraisemblable, quoique les faits expérimentaux dont nous pouvons disposer à cette heure pour répondre définitivement à cette question ne soient encore que très insuffisants. De quelques recherches exécutées récemment par M. Smirnoff (1) concernant les sels du *platine* et du *cobalt* appartenant aux types :

$$\left\{ Pt\,(prop)_3 \right\} X_4 \qquad \text{et} \qquad \left\{ Co\,(prop)_3 \right\} X_3$$

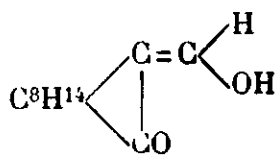
dans lesquels (*prop*) signifie les antipodes actifs de l'*α-propylènediamine*, il faut conclure que l'introduction des molécules actives de la base en premier lieu ne produit ici qu'une seule des deux configurations énantiomorphes possibles du complexe, et qu'à chacune des deux configurations de la molécule de la base active introduite ne correspond qu'une seule configuration stéréométrique de l'ion complexe, avec l'exclusion parfaite de l'autre. De ce fait on devrait conclure qu'on a affaire ici à une vraie « synthèse partiellement asymétrique » sous l'influence directrice de la molécule de la base active, qui vient en combinaison, de la même façon que dans beaucoup de réactions de ce genre étudiées dans la chimie organique, comme elles ont été observées pendant les vingt dernières années par des auteurs comme Marckwald, Mc Kenzie, et tant d'autres. Il semble que dans un cas spécial calculé par M. Smirnoff, les données existantes permettent de conclure à une simple superposition des actions optiques du substituant et de l'ion complexe dissymétrique; mais il y a aussi des cas, où tout indique le contraire. Ainsi, par ex. en comparant la rotation pour la lumière de *sodium* pour l'ion actif des sels : $\left\{ Pt\,(en)_3 \right\} Cl_4$ et $\left\{ Pt\,(l\text{-}prop)_3 \right\} Cl_4$.

M. Smirnoff a calculé la rotation du dernier sel dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire où les rotations de la base et du complexe s'ajouteraient directement, à une valeur de 779°. Mais les mesures directes donnent pour la longueur d'onde employée la valeur : 1024°, qui est une fois et demie plus grande ! L'auteur lui-même se sent alors obligé de parler ici, sans préciser cette expression, d'une « certaine influence du groupe *méthyle de l'α-propylènediamine* », en comparaison avec l'action de l'*éthylènediamine* dans les autres sels; mais, à mon avis, ce n'est pas autre chose qu'avouer, qu'en réalité il y a ici une influence positive du groupe des électrons actifs de l'ion complexe sur celle des

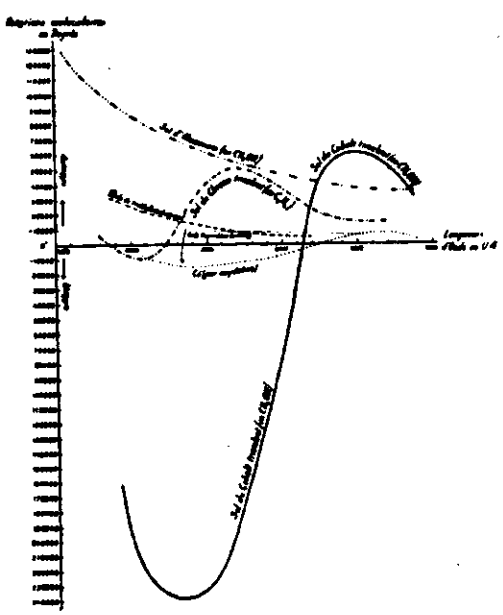
(1) P. Smirnoff, *Helv. chim. Acta*, 1920, t. 3, p. 177.

électrons actifs de la *propylènediamine*... Il sera alors nécessaire d'appuyer dans l'avenir cette conclusion par nombre de recherches exactes, parce que la question de savoir si le principe de la superposition simple des actions optiques (1) dans des cas semblables est bien valable, a une importance fondamentale pour tout le phénomène de l'activité optique moléculaire.

En ce qui concerne la manifestation du dichroïsme circulaire, de l'effet Cotton, je voudrais encore faire une seule remarque. Récemment M. Lifschitz a préparé dans mon laboratoire une série de sels complexes des métaux bi- et trivalents, qui contiennent comme substituant actif soit l'*oxyméthylène-camphre* droit, soit l'isomère gauche :



Avec la seule exception du sel neutre *cuivrique*, les sels préparés des métaux bivalents, qui, en général manifestent une rotation optique très considérable et dont plusieurs sont intensément



Courbes de la dispersion rotatoire de quelques sels complexes de l'oxyméthylène-camphre-dextrogyre.

(1) On sait que la validité du principe de la superposition optique directe de l'action de deux centres d'activité dans une même molécule, — hypothèse introduite, il y a une cinquantaine d'années par Van t'Hoff, — n'est encore prouvée par les expériences qu'incomplètement. Comme p. e. M. Rosanoff l'a exposé,

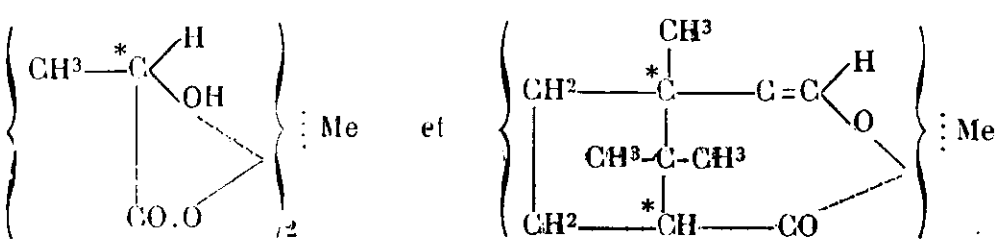
colorés, ne montrent *pas* de dichroïsme circulaire dans le spectre visible, même pas dans leurs bandes d'absorption très prononcées. Par suite de leur configuration moléculaire, les sels complexes internes mentionnés ici ne sont pas dédoublables en des antipodes énantiomorphes, et l'activité observée est donc causée seulement par celle des substituants eux-mêmes.

Mais il y a, au contraire, des cas pareils où l'effet COTTON est sûrement présent; ainsi, entre autres, dans les sels complexes analogues de l'*acide lactique active*, étudiés, il y a une dizaine d'années, par M. VOLK (1). La seule différence essentielle avec les cas mentionnés ici consiste en ce que, par exemple, dans les sels préparés par M. VOLK, l'atome métallique avec ses électrons de valence combinateurs fait partie d'un cycle de liaisons atomistiques, dans lequel le centre d'activité (le carbone « asymétrique ») avec son groupe d'électrons à configuration dissymétrique est simultanément enfermé, tandis que dans les cas étudiés à *Groningue*, l'atome de carbone dit « asymétrique » se trouve à une distance plus éloignée (2) des électrons combinatoires de l'atome métallique central. Il semble dès lors que c'est précisément la *distance plus ou moins grande de ces deux groupes d'électrons*, — des électrons résonateurs actifs d'un côté et des électrons

il y a des faits, p. e. chez les *amyltartrates*, qui semblent, au contraire, en pleine contradiction avec la règle mentionnée. A propos des déviations apparentes ou réelles du principe de la superposition optique simple, il faut voir : M. A. ROSANOFF, *Zeit. phys. Ch.*, 1906, t. **56**, p. 565 ; 1907, t. **57**, p. 739. — T. S. PATTERSON, *Journ. chem. Soc.*, Londres, 1905, t. **87**, p. 40; 1906, t. **89**, p. 1884; 1907, t. **91**, p. 705. — Ph. A. GUYE, *Zeit. phys. Ch.*, 1907, t. **58**, p. 659. Une investigation minutieuse et s'étendant sur un nombre considérable d'exemples bien choisis, est encore extrêmement désirable. Il est très vraisemblable qu'une influence mutuelle de deux centres d'activités à petite distance l'un de l'autre dans la molécule, se montrerait réellement, si l'exactitude des mesures était suffisamment grande.

(1) H. VOLK, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3744.

(2) C'est ce qu'on voit immédiatement dans les formules structurales des deux espèces de combinaisons :



Les centres d'activité sont indiqués par *, les électrons ou paires d'électrons de valence combinateurs par · Probablement les deux molécules d'eau, que tous

absorbants de l'autre, — qui gouverne leur influence mutuelle plus ou moins intensive, et que c'est exactement cette influence *mutuelle* qui cause la manifestation particulière de l'effet COTTON. C'est précisément à cette même conclusion que déjà en 1911 feu M. TSCHUGAEFF (1) est arrivé, à propos de ses belles recherches sur les *xanthogénides* colorés de diverses compositions, dans lesquels étaient introduits des groupes optiquement actifs, comme p.e. les radicaux *menthyle*, *fenchyle* et *bornyle lévogyres*. Cependant, les données expérimentales de ce genre sont encore trop peu nombreuses pour soutenir cette conclusion définitivement déjà à ce moment. Aussi sous ce point de vue nombre d'investigations exactes seront nécessaires avant que de telles conclusions aient une valeur durable pour l'explication du fait remarquable que dans ou auprès des bandes d'absorption sélective, l'effet COTTON tantôt se manifeste, tantôt est absent. Ces phénomènes sont actuellement beaucoup plus compliqués que les investigateurs de la dispersion rotatoire anormale jusqu'ici ne se le sont imaginé.

8. *En résumé*: le facteur fondamental et primordial dans tout le problème qui nous intéresse ici, ne touche pas en premier lieu la *structure matérielle de la molécule, comme elle est d'ordinaire comprise par le chimiste*, mais plutôt la distribution stéréométrique et la configuration dans l'espace des électrons optiquement actifs dans la sphère extérieure ou secondaire des atomes, qui constituent la molécule. C'est seulement en choisissant ce point de départ qu'on peut introduire la conception de certains « centres d'activité optique » dans le voisinage immédiat de quelques atomes polyvalents, porteurs d'un système d'électrons résonateurs à distribution dissymétrique, tant par leurs positions dans l'espace que par l'intensité et le mode particulier de leurs mouvements; et qu'on peut également supposer l'existence de certains « centres d'absorption », où l'absorption spécifique des molécules est produite. Les conditions essentielles pour la manifestation de l'activité optique moléculaire sont donc liées intimement à la

ces sels de l'*oxyméthylènecamphre* contiennent, font partie des sels complexes eux-mêmes. Le nombre de coordination serait alors ici *six*, et le nombre des électrons combinateurs serait au moins six. La configuration de ces sels complexes correspondrait alors probablement à la position-*trans* selon la notation introduite par WERNER.

(1) L. TSCHUGAEFF et G. GLIKIN, *Zeit. phys. Ch.*, 1912, t. **45**, p. 2759; *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 360, 1775, 2451. — Ph. A. GUYE et BABEL, *Arch. sc. phys. nat. de Genève* (4), 1899, t. **7**, p. 114. — L. TSCHUGAEFF et A. OGORODNIKOFF, *Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. **85**, p. 481; *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1911, t. **22**, p. 137.

question de savoir jusqu'à quel degré un certain nombre limité d'électrons résonateurs autour de ces centres d'activité et soumis à certaines influences réciproques, représentent en réalité un système tridimensionel non-superposable à son image dans un miroir plan. Et c'est seulement parce que les électrons de cette espèce sont à leur tour liés par certaines forces aux atomes des substituants matériels, que nous est donnée l'illusion de l'existence d'une connection nécessaire et immédiate entre cette activité optique moléculaire et la dissymétrie apparente de la « structure chimique » comme elle a été déjà antérieurement formulée par PASTEUR. L'existence évidemment générale d'un tel parallélisme et, par conséquent, la possibilité de substituer pour les causes primaires de l'activité optique toute une série de causes secondaires, engagent le chimiste à nouer, — du moins jusqu'à un certain degré, — la « structure atomistique » de ces molécules directement aux phénomènes électromagnétiques de la polarisation rotatoire moléculaire. Alors, quand il juge de la possibilité d'une activité optique par des considérations qui sont exclusivement fondées sur et empruntées à la chimie structurale, il substitue fatalement les vraies causes du phénomène par celles qui ne regardent que des causes secondaires. Encore incapable de déterminer avec précision la configuration stéréomérique et la symétrie spécifique des groupements électroniques actifs et des systèmes des forces électromagnétiques, il est obligé de se contenter du parallélisme mentionné et de substituer une étude sommaire des configurations dissymétriques des atomes dans la molécule à celle des électrons oscillants. Mais précisément à cause de ce succédané, il ne semble pas un principe sain de choisir comme base générale de ses réflexions sur les relations entre la dissymétrie moléculaire et l'activité optique un principe aussi limité, ni comme critérium, un critérium si peu universellement applicable, que celui des « atomes dits asymétriques ». Car, dans la théorie classique, toutes ces vues concernant la « structure matérielle » des molécules sont vraiment condensées dans ce principe. Pour les chimistes de nos jours, à côté de l'adoption des conceptions électroniques, la devise doit être : « Retournons à PASTEUR ! » Et en ce qui concerne les phénomènes nombreux et effarants du pouvoir rotatoire lui-même : c'est l'étude exacte et patiente de la dispersion rotatoire dans toute l'étendue du spectre, y compris celle dans l'ultra-violet, en relation avec celle de l'absorption spectrale et du dichroïsme circulaire, dans l'état fondu ou dissous et de vapeur, — qui seule pourra nous fournir par excellence les

moyens de nous apporter enfin la clef, qui nous permettra de pénétrer graduellement dans le domaine encore si obscur de la connaissance des arrangements dans l'espace des électrons résonateurs actifs et chromophores, et de l'influence mutuelle en fonction de leurs distances des centres d'absorption sélective et d'action rotatoire, comme causes essentielles de la dispersion rotatoire anormale et du dichroïsme circulaire. C'est seulement de ce côté-là que nous pourrons espérer un succès final dans l'attaque du problème ardu des rapports encore si mystérieux, que nous sommes obligés de supposer comme existants, — ne seraient-ils que très éloignés, — entre la structure chimique de la matière et son action optique.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs et chers Collègues,

Je suis profondément convaincu que l'exposé que je viens de vous donner n'est que trop incomplet, et que j'ai laissé plus de choses inexpliquées que j'ai pu en élucider. Mais si j'ai réussi à éveiller encore un peu plus votre intérêt pour ces problèmes importants et pour les questions encore à résoudre dans ce vaste et beau domaine de recherches, je serai heureux d'avoir atteint le but que je m'étais proposé.

Je vous remercie, Mesdames et Messieurs, de l'attention soutenue que vous avez bien voulu m'accorder.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1923.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Assemblée générale.

1° *Election du trésorier.* — A l'unanimité, M. A. DETŒUF est nommé trésorier de la Société;

2° *Modifications aux statuts.* — Sur une observation de M. Javillier, l'article 2 du texte proposé est modifié ainsi : Peuvent être *seuls* nommés auditeurs.....

M. le Président donne lecture d'un télégramme de la section de Marseille ainsi libellé : « Section de Marseille proteste contre modifications statuts qui amèneraient défections nombreuses et disparition du groupe; lettre suit. Berg. »

Le texte proposé est alors mis aux voix et adopté par 28 voix contre 5.

Le nouveau texte des statuts est donc le suivant :

ART. 2.

L'association se compose : de membres d'honneur, de membres titulaires, d'auditeurs et de donateurs.

Les étrangers peuvent en faire partie.

Peuvent être seuls nommés auditeurs de la Société chimique de France, et pour une période non renouvelable de cinq ans, les étudiants français et étrangers en cours de scolarité en France.

Pour être membre titulaire ou auditeur il faut :

1° Avoir été présenté par deux membres titulaires de la Société qui auront adressé au Président une demande signée;

2° Avoir obtenu la majorité des suffrages des membres présents à la séance ordinaire qui suit celle où la présentation a eu lieu;

3° Avoir acquitté un droit d'entrée de 10 francs et une cotisation annuelle fixée à 90 francs pour les membres titulaires et à 15 francs ponr les auditeurs.

La cotisation des membres titulaires peut être rachetée par le versement de la somme de 1.440 francs (soit 16 fois la cotisation).

(La suite de cet article n'est pas modifiée).

ART. 3.

. . . . . .

5° Quinze conseillers choisis parmi les membres titulaires résidant dans le département de la Seine et des conseillers, dont le nombre ne peut dépasser 15, choisis parmi les membres titulaires de province.

. . . . . .

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. André CRÉTIN, 38, rue Saint-Sulpice, Paris, 6e.

M. Henri PIED, licencié ès sciences physiques, ingénieur E. P. C. I., 27, rue de la Chapelle.

M. François BAYLOCQ, ingénieur-chimiste, laboratoire de chimie organique au Collège de France.

Sont nommés membres non résidants :

M. Antonio GARCIA-BANUS, professeur de chimie organique à la Faculté des Sciences de Barcelone.

M. Modesto MAESTRE IBANEZ, Dr en pharmacie, pharmacien de l'hôpital général, 8, Gloreate de Atocha, à Madrid.

M. le Dr N. T. DELEANU, professeur à l'Université de Jassy.

Mlle Élisa SPIRESCU, Str. Popovici 11, à Bucarest.

Mlle Maria ILIESCU, Str. Calusei 60, à Bucarest.

Maior Filip POPESCU, Str. Uranus 32, à Bucarest.

Capitaine C. HARSOVESCU, Str. Isvor 151, à Bucarest.

M. Pop CORNEL, Spitalul militar « Regina Elisabeth », à Bucarest.

Est proposé pour être membre résidant :

M. RIVIÈRE, pharmacien-major de 1re classe, ministère des colonies, rue Oudinot, Paris.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Raymond QUELET, préparateur à la Faculté des Sciences, 1, rue Villiet, à Clermont-Ferrand, présenté par MM. CHAVASTELON et BERT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Chlorophylle et pigment du sang, de L. Marchlewski.

Les spectres et la structure de l'atome, de Niels Bohr, traduction de A. Corvisy (J. Hermann, éditeur).

La technique industrielle des parfums synthétiques, de R. Sornet (Gauthier-Villars, éditeur).

Les Filicinées du Québec, de Fr. Marie-Victorin.

Sur l'hydroxyhéminanhydride, de A. Hamsik.

Sir William Ramsay, de sir W. A. Tilden.

Famous chemists, the men and their works, de sir W. A. Tilden,

Un pli cacheté (n° 345) a été déposé par les Etablissements Poulenc frères à la date du 18 mai 1923.

Corrections dues à la pression et à la nature du mélange gazeux dans le dosage de l'émanation du radium par le rayonnement α.

M. Lepape a déterminé expérimentalement l'importance des corrections à apporter aux mesures d'émanation du radium lorsque le gaz auquel est mélangée l'émanation n'est pas de l'air sous la pression atmosphérique normale ou lorsque ce gaz est un mélange d'air et d'anhydride carbonique. Les expériences ont été faites à l'aide de l'électroscope à émanation de MM. Chéneveau et Laborde (condensateur de gaz de 3140 cc. de capacité, 12 cm. de diamètre intérieur, 27,5 cm. de hauteur intérieure, électrode centrale de $0^{cm},8$ de diamètre).

1° *Influence de la pression.* — Le rapport du courant d'ionisation I_p, à la pression p, au courant I_0, à la pression de 760 mm. Hg a été déterminé pour diverses pressions comprises entre 450 mm. et 800 mm. et avec des quantités d'émanations comprises entre 2.4 et 27,8 millimicrocuries. Ce rapport I_p/I_0 est : 1° indépendant de la quantité d'émanation ; 2° constant pour les pressions égales ou supérieures à 760 mm. ; 3° il diminue pour les pressions inférieures à 760 mm., sa variation devenant linéaire au-dessous de 600 mm. Ce rapport a été trouvé égal à 0,935 à 600 mm., 0,989 à 700 mm., 0,995 à 730 mm., il varie beaucoup avec les dimensions du condensateur à gaz.

2° *Influence de l'anhydride carbonique.* — Le rapport des valeurs du courant d'ionisation I_m dans un mélange d'air et d'anhydride carbonique au courant I_a fourni par la même quantité d'émanation mélangée à l'air seul (sous la pression atmosphérique)

a été mesuré pour divers mélanges air + CO^2 et pour des quantités d'émanations comprises 8,7 et 26 millimicrocuries. Le rapport I_m/I_a est toujours inférieur à l'unité, malgré que l'ionisation de CO^2 soit supérieure à celle de l'air. Mais ici, le phénomène prédominant doit être le manque de saturation du courant, qui est, d'après les mesures de Moulin, de 30 0/0 environ dans le CO^2 pur, pour des champs électriques de l'ordre de ceux utilisés (50 volts/cm.). Voici quelques valeurs du rapport I_m/I_a : 0.98 pour 10 0/0 de CO^2 0,945 pour 33 0/0 CO^2; 0,92 pour 80 0/0 CO^2.

L'ordre de grandeur des corrections dont il s'agit oblige à en tenir compte dans les mesures habituelles d'émanation du radium (précision 1 0/0), et il y a lieu de les déterminer pour chaque condensateur à gaz employé.

Méthode générale pour déterminer la capacité calorifique des solides et des liquides. Application à la détermination de la valeur en eau des bombes calorimétriques.

MM. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Ph. Landrieu, exposent les principes d'une méthode électrique nouvelle de détermination de la capacité calorifique des corps. Cette méthode a été employée par eux pour la détermination de la valeur en eau d'un type nouveau de bombe calorimétrique.

Elle a l'avantage de ne pas exiger de mesures électriques en valeur absolue, et de donner la capacité cherchée, non pas en unités électriques (en joules) mais en calories.

Le principe en est le suivant :

Deux résistances de valeurs égales et de formes identiques sont placées dans deux calorimètres semblables A et B. Ces calorimètres sont eux-même entourés par deux enceintes semblables.

Dans le calorimètre A se trouve la bombe avec ses annexes, eau, agitateur, thermomètre.

Le calorimètre B contient une masse d'eau exactement pesée.

Les deux résistances sont montées en série.

On fait passer dans les deux résistances pendant un certain temps un courant continu, et l'on fait varier la quantité d'eau placée dans le calorimètre B pour obtenir que l'élévation soit la même dans les deux calorimètres.

La valeur en eau de la bombe et de ses annexes est en ce cas égale à la quantité d'eau contenue dans le calorimètre B, augmentée de la valeur en eau dudit calorimètre, de son agitateur et

de son thermomètre (valeur en eau qui est faible par rapport à la valeur totale).

Les deux appareils fonctionnent comme un appareil de zéro.

Les erreurs pouvant provenir des corrections de refroidissement sont réduites, les refroidissements étant semblables.

Les échelles des thermomètres employés en A et en B peuvent être inexactes. Il suffit que les deux thermomètres soient étalonnés l'un par rapport à l'autre.

Les auteurs donnent la précision que l'on peut attendre de cette méthode, ils indiquent que cette précision peut être augmentée par un appareil différentiel indiquant les différences de température entre les deux calorimètres.

La cémentation métallique. — II. *Loi d'influence de la température.*

M. H. Weiss expose ce qui suit :

La température est le premier facteur dont nous ayons abordé l'étude quantitative, car, au cours de nos expériences qualitatives, nous lui avons reconnu une importance prédominante.

Des perturbations dues à l'écrouissage nous ont empêché d'utiliser pour ces expériences des échantillons mis en contact mécaniquement par des surfaces planes. Nous avons dû avoir recours au phénomène suivant :

Quand on refroidit dans certaines conditions un mélange de deux métaux fondus, miscibles à l'état solide seulement jusqu'à une certaine proportion, l'on obtient, au lieu d'un alliage homogène, un alliage hors d'équilibre, formé de deux constituants, séparés par des zones de concentration variable.

Par recuit au-dessous de la température de fusion minima, l'alliage s'homogénise peu à peu. En suivant par métallographie microscopique le développement de ce phénomène à diverses températures, on peut obtenir une mesure de l'influence de cette dernière.

Expériences. — L'alliage qui s'est montré le plus propice à ce genre d'études est l'argent-antimoine 14 0/0. On préparait à diverses températures une gamme d'échantillons recuits pendant des durées croissantes, et l'on comparait entre eux les aspects micrographiques des échantillons. L'on groupait ensemble ceux qui avaient un aspect identique.

Résultats. — Les deux lois que nous avons pu induire de nos expériences sont les suivantes :

1° Pour deux températures différentes, le rapport des durées de recuit nécessaire à l'obtention d'un même aspect est indépendant de cet aspect. Autrement dit, la température a la même loi d'influence tout le long de la courbe d'homogénéisation ;

2° La vitesse avec laquelle on obtient un aspect déterminé varie en fonction exponentielle de la température. En appelant θ la durée de recuit et T la température absolue :

$$\frac{1}{\theta} = K a^{T} \qquad (1)$$

a et K étant des constantes.

Pour l'argent-antimoine 14 0/0 nous avons trouvé $a = 1,0324$.

Pour le bronze à 8 0/0 d'étain, $a = 1,0376$; les mesures sont moins précises dans ce cas, par suite d'une recristallisation due à l'écrouissage et qui se produit au-dessus de 600°.

Les valeurs de K étaient respectivement $4,17.10^{-12}$ et $1,8.10^{-15}$, mais elles ne sont pas spécifiques de la composition de l'alliage, car elles dépendent des conditions de sa solidification au moment de sa préparation.

Extrapolation vers les basses températures. — Dans les alliages conservés à la température ordinaire, l'on n'observe jamais cette homogénisation. Cela ne veut pas dire que le phénomène ait complètement disparu : en extrapolant la formule (I) l'on s'aperçoit qu'il faudrait plusieurs siècles pour le constater. Néanmoins il semble qu'il est une température au-dessous de laquelle il n'existe plus. Des expériences faites à 280° sur notre alliage Ag-Ph semblent indiquer un ralentissement très net sur la loi donnée par la formule (I). Surtout, des expériences faites sur des alliages Cu-As 1,5 0/0, nous ont donné une valeur de la constante a, d'après laquelle le phénomène devrait être visible au bout de 300 ans; cependant une hache grecque préhistorique de même composition sur laquelle nous avons déjà fait une communication (*Bull. Soc. chim.*, 1923, p. 439), n'en décèle pas la moindre trace.

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUIN 1923

Présidence de M. COPAUX, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. RIVIÈRE, pharmacien-major de 1re classe, ministère des Colonies, rue Oudinot, Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. Raymond QUELET, préparateur à la Faculté des Sciences, 1, rue Villiet, à Clermont-Ferrand.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Léon BOURGEOIS, pharmacien, interne des Hôpitaux de Paris, licencié ès sciences, Hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris;

M. Louis CUNY, préparateur au Service de la répression des fraudes à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris ;

présentés par MM. FRANÇOIS et SOMMELET.

M. René MORITZ, 16, rue Labelonge, à Chatou (Seine-et-Oise);

M. Jean MORITZ, 16, rue Labelonge, à Chatou (Seine-et-Oise) ;

présentés par MM. BÉHAL et MOUREU.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 346, par M. L. S. GLICHITCH, à la date du 28 mai 1923 ;

N° 347, par M. ROSSET, à la date du 7 juin 1923 ;

N° 348, par M. L. GIVAUDAN, à la date du 8 juin 1923.

Méthodes pratiques d'analyse spectrale pour l'identification des éléments.

Dans une très intéressante Conférence, accompagnée de nombreuses projections, M. A. de GRAMONT décrit les instruments et les dispositifs employés en spectrographie. Il montre ensuite, par une série d'exemples, les applications pratiques de cette science, à laquelle il a consacré son activité et apporté une importante contribution.

Cette Conférence sera publiée au *Bulletin.*

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 3 MAI 1923

Présidence de M. P. PASCAL, *président.*

M. H. PARISELLE, étudiant la *comparaison du gaz de houille et du gaz à l'eau bleu, aux points de vue de l'éclairage et de la force motrice*, expose que les modifications profondes que subissent actuellement les contrats passés entre les municipalités et les concessionnaires de gaz, conduisent tout naturellement à comparer entre eux les différents types de gaz. Dans les contrats, il n'est question que du *pouvoir calorifiqne* et dans certains pays même, le gaz est vendu à la calorie.

Cette qualité est évidemment fondamentale, mais lorsqu'il s'agit d'éclairage et de force motrice, il y aurait lieu de parler également de la *température de combustion* et de la *puissance développée*, lesquelles ne varient pas nécessairement dans le même sens que le pouvoir calorifique. Il faut tenir compte, en effet, de ce fait que c'est l'air et non l'oxygène dans lequel s'effectue la combustion; et dès lors la température maximum qui serait atteinte dans l'oxygène pur est d'autant plus diminuée qu'il y a plus d'azote, c'est-à-dire que le *pouvoir comburivore* du gaz est plus grand.

Si Q est la chaleur de combustion d'un certain gaz, la température de combustion t est donnée par la formule :

$$Q = \int_{t_0}^{t} nc\,dt$$

n étant le nombre de molécules gazeuses, d'une certaine espèce, résultant de la combustion et ayant une chaleur spécifique moléculaire c. (Dans le cas du méthane, par exemple, les 8/11 des molécules sont des molécules d'azote.)

S'il s'agit de déterminer la température atteinte dans un bec à incandescence, on prendra pour c la chaleur spécifique à pression constante. Dans un moteur, on utilisera la chaleur spécifique à volume constant. En admettant qu'à température élevée (Le Cha-

telier), les chaleurs spécifiques sont des fonctions linéaires de la température, on arrive par le calcul aux conclusions suivantes :

1° L'oxyde de carbone est de tous les gaz combustibles usuels, celui qui donne la température de combustion la plus élevée;

2° Le gaz à l'eau bleu donne une température supérieure d'environ 100° à celle du gaz d'éclairage débenzolé;

3° Un moteur fonctionnant à vitesse déterminée donne la même puissance, qu'il soit alimenté par du gaz de houille ou par du gaz à l'eau bleu;

4° On obtient également des puissances du même ordre en alimentant un moteur à explosion, soit avec de l'alcool (de faible pouvoir calorifique, mais aussi de faible pouvoir comburivore) soit avec de l'essence de pétrole.

M. Pascal fait ensuite une intéressante causerie sur la captation des poussières et des fumées.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 21 AVRIL 1923.

Présidence de M. Berg, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. Tian fait une communication sur le *dosage colorimétrique de l'amidon.*

M. Tian fait part de ses recherches en vue de trouver un procédé pratique et suffisamment précis de dosage de l'amidon.

La plupart des méthodes actuelles consistent à déterminer le glucose produit par hydrolyse. On sait que ces analyses présentent une double difficulté, lenteur de l'hydrolyse complète de l'amidon et absence de spécificité, d'autres hydrates de carbone (même certaines celluloses) qui accompagnent l'amidon dans les plantes, donnant aussi, dans les conditions mêmes où l'on doit opérer, des sucres réducteurs ou actifs sur la lumière polarisée. Au contraire, l'aptitude à donner avec l'iode une coloration bleue est une propriété caractéristique de l'amidon, à peu près spécifique, au moins dans les substances végétales. Il semble donc

rationnel de chercher à utiliser cette propriété pour le dosage des matières amylacées.

Le dosage colorimétrique par l'iode a, en effet, été déjà essayé par Dernstädt et Vorglander et, d'autre part, par F. Littleton. Mais il présente, comme d'ailleurs tout autre procédé de dosage de l'amidon sous forme d'iodure, une grosse difficulté.

Le pigment bleu (ainsi que l'amidon lui-même) n'a pas une composition chimique parfaitement définie : c'est peut-être une solution solide, peut-être un produit d'absorption, peut-être encore un composé chimique mais essentiellement dissociable; sa richesse en iode varie avec celle de la phase liquide en contact. La loi de Beer ne s'applique pas ; il n'y a pas proportionalité, lorsqu'on étend une solution colloïdale d'iodure d'amidon, entre la concentration et l'absorption lumineuse. Toutefois, et c'est un fait intéressant, si le liquide aqueux est de plus en plus riche en iode, la composition de l'iodure tend vers une valeur fixe (19,4 0/0 d'après Rouvier). Dans ces conditions, une dilution modérée n'affecte pas la composition de l'iodure et, comme M. Tian l'a vérifié, la loi de Beer s'applique alors exactement, ce qui rend possible un dosage colorimétrique correct. Voici le principe de la méthode proposée :

1° Opérer le dosage par colorimétrie en présence d'un très fort excès d'iode, par exemple 50 fois le poids que peut fixer, au maximum, l'amidon contenu en solution colloïdale dans le liquide. La teinte du liquide, en lumière blanche, est alors brun verdâtre ;

2° Utiliser une lumière incidente qui ne soit pas absorbée par l'excès d'iode, mais seulement par l'iodure d'amidon.

La lumière rouge convient tout à fait. On obtient les radiations nécessaires en filtrant la lumière blanche par un verre rouge photographique;

3° Comparer l'absorption lumineuse produite par la substance amylacée à étudier avec celle provoquée par une solution préparée de la même manière, mais avec une quantité connue d'amidon pur, aussi voisin que possible comme origine, extrait de la même espèce de végétal. Cette comparaison se fait avec un colorimètre ordinaire dans lequel on égalise l'éclairement des deux plages comme dans un polarimètre à lumière monochromatique.

Dans le cas de la fécule de pomme de terre, l'auteur a vérifié que les grains de grosseurs différentes, séparés les uns des autres par leur vitesse de dépôt, donnaient des résultats identiques.

La précision des mesures au colorimètre qui se fait par une méthode analogue à la double pesée (en utilisant comme tare une solution de sulfate de cuivre) est d'environ un centième.

M. Le Coultre fait une causerie sur l'*emploi du spectroscope dans les usines métallurgiques.*

Après avoir montré la complexité du travail du chimiste dans l'industrie métallurgique, il indique combien le spectroscope peut simplifier sa besogne et quel parti précieux il peut en tirer; en particulier, dans l'identification des aciers destinés aux constructions mécaniques. On sait que ceux-ci sont classés au moyen de marques qui en indiquent la provenance et la composition, ainsi que les propriétés. Au moyen de spectres de comparaison, avec des aciers types, le chimiste peut très facilement retrouver les marques, au cas où celles-ci auraient disparu. Il peut encore faire le contrôle des pièces usinées, sans les abîmer.

Vient ensuite la description d'un poste de spectroscopie que l'auteur a installé dans une usine métallurgique et qu'il a eu occasion d'employer très souvent à cet usage.

La spectroscopie peut aussi servir à des recherches quantitatives. M. Le Coultre fait un exposé des recherches de M. de Gramont, sur les spectres de dissociation et les raies ultimes, il montre que ces méthodes sont facilement appliquables aux essais des aciers spéciaux; elles sont du domaine pratique et peuvent être utilisées dans toutes les usines métallurgiques.

Il serait souhaitable qu'un poste de spectroscopie, conçu dans un esprit pratique (comme, par exemple, l'appareil micrographique de M. Le Chatelier) soit étudié dans ce but, ainsi que l'édition de tables de raies ultimes des aciers en fonction de la teneur en leurs éléments actifs. Enfin, il serait très bon que les méthodes spectrales soient enseignées dans les écoles de chimie.

Assemblée générale de la Pentecôte 1923

VENDREDI 18 MAI 1923

Le programme de cette réunion comportait :

1° Une *Conférence* de M. Jaeger, professeur à l'Université de Groningue, *sur le pouvoir rotatoire des composés chimiques en rapport avec leur configuration moléculaire et la théorie des atomes dits asymétriques.*

Cette conférence a eu lieu à 16 h. 1/2 dans l'amphithéâtre de

chimie biologique de l'Institut Pasteur. Le savant professeur de Groningue a fait un magistral exposé de la question des rapports du pouvoir rotatoire avec la symétrie moléculaire et la symétrie cristalline, rapports à l'étude desquels il a consacré de nombreux travaux personnels ;

2° Un BANQUET, servi à 19 h. 1/2, dans les salons du Club de la Renaissance française.

Assistaient à ce banquet : M. le professeur JAEGER, de l'Université de Groningue, M. le professeur DUTOIT, de l'Université de Lausanne, M. ACHALME, Mlle ALEXANDRE, MM. ARAI, BALACEANO, BATTEGAY, BENZON, G. BERTRAND, BIENAIMÉ, BLAISE, BRETEAU, CARTERET, CHARABOT, COPAUX, DELABY, DELANGE, DESGREZ, DUBRISAY, DUFRAISSE, Mlle DJORICHT, MM. FAMEL, FAURE, FOURNEAU, FROSSARD, GIRARD, GRILLET, GRIMBERT, HALLER, JOHNSON, KLING, LEPAPE, LICHTENBERGER, LINDET, LUCAS, Ch. MARIE, MARQUIS, MARTINET, Mme MARTINET, MM. MATIGNON, MESTREZAT, MIGNONAC, Ch. MOUREU, Mlle MONTAGNE, MM. SANDULESCO, SCHINDLER, TRÉFOUEL, Mme TRÉFOUEL, MM. TIFFENEAU, VALEUR, VOICU, WAHL.

A l'heure des toasts, M. Ch. MOUREU, président de la Société chimique donne lecture de la lettre et du télégramme suivants :

Dear Sir,

It is with very great regret that I have to inform you that Professor J. F. Thorpe, is, at the last moment, prevented from accepting your generous hospitality to attend your Dinner on the 18th instant, owing to the death of Mrs. Thorpe's mother. I trust that you received the telegram which I despatched to you last night.

The President desires me to express, on his behalf, how very greatly he regrets that the Council is unable to find a Representative able to attend, on this occasion, the Dinner of the Société chimique de France, and to send you, at the same time, his warm wishes for the success of the function.

Yours faithfully,

S. E. CARR.

Assistant Secretary.

De Londres, 18 mai :

President and council of the Chemical Society send hearty greetings to the company present at your dinner and warmest wishes for a successful gathering : Wynne president.

M. le Président prend ensuite la parole en ces termes :

Mes chers Collègues,

Le nom de Pasteur domine toute l'année scientifique. Partout on commémore ce grand homme, le plus grand de tous, parce qu'il a été le plus bienfaisant.

Dans cette explosion magnifique et vraiment touchante de la reconnaissance universelle, ce sont surtout ses découvertes biologiques, avec leurs applications à l'hygiène et à la médecine, qui se présentent au souvenir de la piété publique. Rien n'est plus naturel, et il nous est infiniment doux, à nous Français, de nous savoir assurés que les victoires de Pasteur sur la maladie et la mort suffiraient, à défaut d'autres titres à la gratitude des peuples, pour faire vivre notre Patrie dans le cœur des hommes jusqu'à la fin des siècles.

On sait aussi, assez généralement, que l'agriculture a largement bénéficié des travaux de Pasteur. Mais une constatation s'impose aux chimistes : l'œuvre proprement chimique de Pasteur est ignorée, et le fait que Pasteur était chimiste, et non pas médecin, rencontre d'ordinaire le plus sincère étonnement. Tant il est vrai que, pour la multitude, les résultats seuls, non les moyens, importent.

Et pourtant, combien il serait utile, pour la cause du progrès scientifique, générateur de santé, de richesse et de bien-être, que le public pût saisir cette vérité que tout se tient dans le merveilleux équilibre du monde, et que, selon le mot de Pascal, l'étude approfondie du plus petit phénomène conduirait, de proche en proche, à la connaissance de toutes les lois de l'univers. Entre l'acide tartrique, avec ses cristaux dissymétriques, et la rage, le chemin parcouru a été long, assurément, mais la chaîne des observations a été d'une parfaite continuité.

Chimiste, Pasteur l'était dans l'âme. C'est le sens le plus pénétrant des grands problèmes chimiques de la nature, morte ou vivante, qui fut la caractéristique de son génie intuitif, sans cesse discipliné par une impeccable rigueur expérimentale. Mais un point doit être fixé. N'eût-il donné à la Science que la notion de dissymétrie moléculaire et ses relations avec le pouvoir rotatoire, sans en tirer aucune conséquence biologique ni aucun bienfait immédiat pour l'humanité, Pasteur n'en apparaîtrait pas moins, aux yeux du philosophe qui observe la succession des conquêtes de l'homme sur la nature, comme un savant de haute lignée, parce que la dissymétrie moléculaire, liée au pouvoir rotatoire, est une

précision tangible et très profonde sur la structure de la matière.

A bien réfléchir, reconnaissons-le, c'est, en réalité, la Stéréochimie, fondée par Pasteur vers 1855 et à laquelle, quelque vingt ans plus tard, les travaux de notre compatriote Le Bel et du hollandais Vant'Hoff devaient donner un si éclatant renouveau de jeunesse et de hardiesse, c'est la Stéréochimie qui, en assignant à chaque atome sa position dans la molécule et les limites de l'espace où il est tenu de se mouvoir, nous permet de pouvoir compter, en toute tranquillité, sur la solidité de notre système de formules de constitution.

Cette force de démonstration apportée par la Stéréochimie à la Théorie Atomique a été décisive, et la Théorie Atomique, imaginée et édifiée tout entière par les chimistes, n'avait nul besoin, pour être elle-même, et pour convaincre les plus sceptiques, de tout ce développement de l'Atomistique, d'ailleurs admirable, auquel nous assistons depuis un quart de siècle, et dont le mérite revient principalement aux Physiciens, à ces mêmes Physiciens, cette remarque a maintes fois été faite, qui, après avoir — avec quelques chimistes, pour tout dire — longtemps souri aux soi-disant fantaisies des atomistes, font aujourd'hui de la réalité atomique une vérité banale qui ne se discute pas et en oublient, ou presque, les vrais novateurs : les Dalton, les Laurent, les Gerhardt, les Kékulé.

Telle est la portée des recherches de Pasteur dans l'ordre de la Chimie spéculative. Ne serait-il pas superflu d'évoquer ces travaux de Chimie appliquée, qui ont tant fécondé, entre autres, les industries des fermentations? Au surplus, les découvertes chimiques de Pasteur, avec leurs conséquences pratiques, ont été naguère magistralement retracées par nos collègues Gabriel Bertrand et Derrien.

Pasteur chimiste! Voilà, pour conclure, ce qu'il faut que sache le public, qui comprendra ainsi toute l'importance de notre Science. Et, sous ce rapport, ne craignons pas les exagérations. La Chimie, placée entre la Physique et la Biologie, est au carrefour des Sciences, et Duclaux a pu dire, dans son style lapidaire qu'elle est « au fond de tout » et que « rien ne lui échappe ». Ne nous lassons pas de le répéter : les transformations profondes de la matière, domaine propre de la Chimie, sont l'essence même de la vie, elles créent l'énergie et elles constituent une source intarissable de forces naturelles; et, par là, elles se trouvent nécessairement à la base de toutes les manifestations de l'activité. En fait, les sociétés modernes sont constituées de telle sorte que tout progrès dans notre alimentation, notre habillement, l'hygiène de

nos foyers, l'éclairage, le chauffage, les précautions contre les maladies et leur traitement, est directement lié au progrès même de la Chimie.

Grande est la tâche des chimistes. Grande surtout, et combien impérieuse et urgente, celle des chimistes français, avec une France épuisée par d'immenses pertes de sang et de richesses et pour qui, hélas! la sécurité des frontières reste, encore et toujours, le souci dominant.

La Société chimique de France mesure toute l'étendue de ses devoirs et de ses responsabilités. Elle ne faillira pas à sa mission. Après la terrible tourmente, un moment désemparée, elle s'est courageusement ressaisie. Et déjà l'on aperçoit les symptômes d'une renaissance qui rappellera les plus beaux jours.

L'année dernière, sous l'active présidence de M. Blaise, nous eûmes une vitalité depuis longtemps inconnue, manifestée par une notable augmentation du nombre de nos membres, par une affluence toujours croissante, avec de multiples communications, à nos réunions bimensuelles, et par un rapide développement de notre *Bulletin*, désormais subventionné par les pouvoirs publics. Tout n'est cependant pas à souhait. Notre documentation bibliographique, dont tout le monde nous loue, a de grandes exigences, et, malgré les crédits que l'État nous accorde pour cet objet, nous sommes obligés, pour y suffire, d'élever sensiblement le taux de notre cotisation. Et puis, si nous voulons véritablement prospérer, ne nous faut-il pas un minimum d'administration, qui manque aujourd'hui totalement? Aidons-nous, le ciel nous aidera.

Et soyez bien assurés, par-dessus tout, qu'il ne dépendra pas de votre nouveau Président, fort de votre confiance, de vos Vice-Présidents, de votre Secrétaire général, de votre Rédacteur en chef, de votre Conseil tout entier, secondé par vous tous, que la Société chimique de France ne reçoive encore de vigoureuses et heureuses impulsions.

D'ailleurs, des témoignages d'intérêt et de sympathie ne lui viennent-ils pas de toutes parts? Et nos hôtes de ce jour n'en sont-ils pas les meilleurs garants? C'est à eux que je donnerai ce soir ma dernière pensée.

Je lève d'abord mon verre à M. le professeur Jaeger, de Groningue, membre de l'Académie des Sciences d'Amsterdam, notre conférencier de ce jour, dont nous avons chaleureusement applaudi le très savant et le très bel exposé, et à M. le professeur Dutoit, Président du Conseil de la Chimie suisse.

Je bois ensuite, les unissant dans une même sympathie : à

M. Faure, Président du Syndicat des Fabricants de produits pharmaceutiques, dont l'un des membres les plus importants, M. Famel, notre collègue depuis quarante ans, est du reste parmi nous, j'ai grand plaisir à le remarquer; à M. Kestner, Président de la Société de chimie industrielle, loin de Paris mais présent à cette réunion par l'esprit et par le cœur et qui a tenu à ce que la dite Société fût représentée auprès de vous par un de ses vice-présidents, le professeur Matignon ; à M. Grillet, directeur général de la Société chimique des Usines du Rhône ; à M. le professeur Valeur, directeur général des Établissements Poulenc frères ; à M. Frossard, directeur général de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques. Ces éminents praticiens de la Chimie, en répondant à notre appel, ont affirmé, une fois de plus, leur volonté, ainsi que la volonté des groupements qu'ils dirigent, de marcher la main dans la main avec ceux qui s'efforcent, par l'investigation scientifique de chaque jour et par leurs avis, d'élargir et de fertiliser sans cesse les champs de leur activité.

Messieurs, à nos hôtes !

M. le professeur Jaeger prononce ensuite les paroles suivantes :

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

J'ai déjà mis votre patience à une rude épreuve aujourd'hui ; permettez-moi, cependant, de prendre la parole une seconde fois et de répondre en quelques mots aux paroles trop aimables que M. Moureu vient de m'adresser.

Je voudrais être sûr, Monsieur le Président, de mériter tous vos éloges ; mais ce qui m'a touché profondément et sans aucune arrière-pensée, ce sont les sentiments que vous avez exprimés à l'égard de mon ancien précepteur, M. Franchimont, et des relations avec le petit pays, auquel je suis fier d'appartenir. En effet, malgré les différences de caractère et de race, il y a, depuis des siècles déjà, une grande affinité entre Français et Hollandais ; et je suis heureux d'avoir l'occasion de redire encore une fois tout ce que notre civilisation doit à la France d'hier, à la France d'aujourd'hui et devra, sans aucun doute, encore à la France de demain.

Nous tous avons subi l'influence puissante de votre riche littérature, du goût français distingué, de vos arts si délicats.

Plusieurs de nos meilleurs savants ont, après avoir complété leurs études dans les Universités hollandaises, reçu leur dernière retouche dans les écoles scientifique de ce pays, il en fut ainsi

de M. Franchimont, qui fut élève de Wurtz et de Friedel, et, si je ne me trompe, membre honoraire de cette Société.

De plus, c'est de tout cœur que je vous remercie de l'accueil cordial et inoubliable que vous m'avez réservé ici.

Monsieur le Président, Mesdames et Messieurs,

Je fais des vœux ardents pour l'avenir de votre noble et beau pays et pour la continuation des rapports amicaux entre la France et la Hollande. Je veux y ajouter mes meilleurs vœux pour le développement heureux de la science françaisé et pour l'avenir de la Société chimique de France.

M. Matignon prend la parole au nom de la Société de chimie industrielle :

En l'absence de M. Kestner j'apporte ce soir à la Société chimique de France les hommages et les vœux de la Société de chimie industrielle et parmi les vœux que je forme, j'insiste surtout pour que l'union et la bonne entente qui n'ont jamais cessé d'exister entre nos deux Sociétés, continuent à se maintenir et si possible à se développer et se resserrer encore.

N'oublions pas que cette union sera surtout profitable à la Chimie et à l'Industrie française. C'est en effet au sein de cette union qu'est née la Fédération nationale des Sociétés chimiques, puis par un développement logique, l'Union internationale de la chimie pure et appliquée dont les heureux effets commencent à peine à se manifester. Et cependant les premiers résultats obtenus ne sont pas négligeables; je citerai, par exemple, l'adoption d'un étalon thermochimique et celle de son pouvoir calorifique. Grâce à l'établissement du Laboratoire international des étalons physico-chimiques, il devient possible d'étalonner tout appareil de mesure calorifique avec une précision en rapport avec l'état actuel de nos connaissances.

Or, la mesure de l'énergie est à la base de nos théories physico-chimiques, comme elle est également à la base de toutes les opérations industrielles.

De même, des essais ont été inutilement tentés jusqu'ici pour unifier les termes usités dans la dénomination de tous les pétroles légers, lampants et autres, ainsi que pour définir d'une façon univoque ces différents produits. Grâce aux Fédérations nationales et à l'Union internationale qui constitue un organe permanent de liaison entre les chimistes des différentes nationalités, il n'est pas douteux que ces questions tant de fois envisagées et abandonnées,

ne soient maintenant reprises et que la solution vainement cherchée jusqu'ici soit obtenue.

Permettez-moi également, puisque les circonstances m'ont amené à parler de l'Union internationale et que je représente la Société de chimie industrielle, d'appeler l'attention sur la place que paraissent devoir prendre les préoccupations d'ordre industriel dans nos assises internationales. C'est qu'en effet, les ententes à réaliser dans le domaine des applications sont certainement plus nombreuses, et d'une réalisation plus complexe que dans le domaine de la science proprement dite.

Introduire une réglementation nouvelle est chose assez simple dans le dernier cas, car cette réglementation ne s'étend qu'aux savants et par suite à un nombre assez limité d'intéressés. Il en est tout autrement quand une réforme porte sur des applications; non seulement les industriels, souvent les gouvernements eux-mêmes, les intermédiaires, le public, sont atteints par les nouveaux règlements, l'opération est par suite plus complexe et plus délicate. Par exemple, l'établissement d'une nomenclature et d'une définition internationales des combustibles liquides exigera non seulement l'accord des producteurs, mais aussi ceux des Etats, et elle imposera aux commerçants et au public l'adaptation aux nouvelles conventions.

La complexité de tels problèmes ne fait d'ailleurs que démontrer le puissant intérêt que présentent leurs solutions.

C'est grâce à l'Union internationale qu'on peut aujourd'hui les envisager et c'est grâce à elle que des résultats certains seront obtenus.

Je bois donc Messieurs, à l'union chaque jour plus intime des sociétés chimiques françaises groupées autour de la Société chimique de France.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 77. — Sur la chaleur de formation des solutions solides; par M. G. BRUNI.

(16.6.1923.)

A la réponse de M. Landrieu (1) je n'ai qu'à ajouter deux mots pour faire observer que la dépendance entre la stabilité des solu-

(1) Ce *Bull.*, p. 697.

tions solides à température ordinaire et la chaleur de formation, non seulement ne m'avait pas échappé, mais avait été l'objet principal de mon travail avec M. Amadori et de celui que, par mon initiative, MM. Amadori et Pampanini avaient exécuté sur la miscibilité des halogénures sodiques et potassiques à haute et basse température. En effet, je termine mon mémoire avec M. Amadori par la remarque suivante :

Lacune de miscibilité.	KCl + KBr.	KBr + KI.	BCl + KI.
A haute température...	0	0	9-51 0/0
A basse température...	0	7-76 0/0	1-93
Chaleur de formation ..	— 250 cal.	— 392 cal.	— 551 cal.

« On voit que les faits confirment notre prévision, c'est-à-dire que la chaleur absorbée dans la formation des solutions solides est d'autant plus grande que la lacune de miscibilité à froid est plus large. »

N° 78. — Contribution à l'étude du lithium-ammonium; par F. BENOIT.

(16.4.1923.)

Dans la littérature chimique on décrit deux combinaisons du lithium et de NH^3. Toutes les deux ont été étudiées par Moissan qui leur attribue les formules Li, NH^3 et Li, $3NH^3$.

Ces déterminations datent de 1897. En 1908, Kraus (1) a repris l'étude des ammonium et a montré notamment la non-existence de la combinaison Li, NH^3.

Moissan indique, en effet, que cette combinaison est un solide mordoré que l'on obtient en portant rapidement à 70° l'autre combinaison Li, $3NH^3$, elle- même obtenue en abandonnant 24 heures à la température ordinaire la dissolution du lithium dans un excès de NH^3 liquide.

Or, Kraus a montré — et en répétant ses expériences je suis arrivé aux mêmes conclusions — que si, sur du lithium cristallisé, on fait arriver du gaz ammoniac sec en quantité insuffisante pour obtenir Li, NH^3 on obtient un liquide mordoré qui, si on l'isole de Li en excès et si on l'analyse, a toujours une teneur en ammoniac supérieure et de beaucoup à Li, NH^3.

Kraus a d'ailleurs donné la tension de dissociation de cette

(1) *Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 653.

combinaison pour un certain nombre de températures, sans chercher toutefois à donner la composition.

Pour élucider la question je me suis servi de la méthode utilisée par Biltz et Huttig (1) en 1920 pour fixer la formule des ammoniums de Ca, Ba et Sr.

Ces ammoniums sont de la forme Me, $6NH^3$; il paraissait donc *a priori* intéressant de fixer celle du lithium à Li, $3NH^3$ ou Li, $6NH^3$ ce qui constituait une analogie de plus entre le lithium et les métaux alcalino-terreux.

La technique de Biltz et Huttig consiste à introduire dans un appareil de volume connu, dont toutes les parties ont été jaugées, soit directement, soit indirectement, une quantité exactement connue de gaz ammoniac sec et à le faire agir sur un poids connu du corps à étudier, ici le lithium.

Le lithium que j'ai employé pour ces déterminations était sensiblement pur et était obtenu par électrolyse du mélange à parties égales de LiCl et de KCl. Son analyse faite par plusieurs méthodes a donné comme moyenne :

Li 0/0..... 99.1 K 0/0..... 0.67

Le reste est constitué par un peu d'oxyde et d'azoture; il y a des traces de fer.

Étant donnée la différence des poids atomiques, ce pourcentage donne environ un atome g. de K pour 700 atomes g. de Li, quantité parfaitement négligeable pour nos déterminations.

La première partie de mon travail a consisté dans la construction d'isothermes, comme l'avaient déjà fait Biltz et Huttig pour les métaux alcalino-terreux.

Pour construire ces courbes, j'ai porté en abscisses les teneurs en ammoniac exprimées en molécules de NH^3 pour une molécule-gramme, soit 14 gr. de Li.

En ordonnées, j'ai porté les pressions.

La quantité d'ammoniac introduite au début était toujours en rès notable excès, jusqu'à 60 molécules pour une molécule de Li.

On enlève alors à la pompe des quantités d'ammoniac connues, et par le jeu des robinets on connaît à chaque instant la teneur en NH^3 dans l'appareil.

On laisse l'équilibre s'établir à nouveau, on mesure la pression, on élimine une nouvelle quantité d'ammoniac, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout l'ammoniac soit éliminé et qu'il ne reste plus que du lithium cristallisé dans le tube à réaction.

1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1920, t. 114, p. 141 et 261.

Voici 4 des isothermes déterminées par cette méthode :

I. — *Température — 66°5.*

Mol. de NH^3.	P en mm.
18.18	80.0
17.09	79.5
16.01	81.0
14.91	80.5
13.78	78.9
12.62	80.5
11.54	80.5
9.27	76.5
8.95	69.8
8.55	45.3
8.25	24.1
8.20	23.8
8.05	9.0
7.95	2.0
7.45	2.0
6.45	2.0
5.25	2.0
4.14	2.0
3.01	2.0
2.28	2.0
0.49	2.0

II. — *Température — 38°,5.*

Mol. de NH^3.	P en mm.
53.28	598
48.63	574
44.41	574
38.79	572
33.41	571
28.21	570
23.64	570
19.36	470
15.36	469
13.27	469
10.43	467
9.77	352
8.93	150
8.41	33
8.12	11
8.00	6.5
7.93	4.0

En dessous pression constante entre 4.0 et 4.1

III. — *Température 0°.*

Mol. de NH^3.	P en mm.
11.05	610
9.45	402
8.45	140
8.15	45
7.92	30.5
7.22	31.5
6.05	31.5
4.19	31.5
3.03	31.5
2.48	31.5
1.74	31.0
0.95	31.5
0.27	30.2

Température 26°,5.

Mol. de NH^3.	P en mm.
9.48	776
8.33	238
8.05	137
7.98	125
7.41	124
6.28	124
4.76	124
3.02	123
2.26	124
1.24	124
0.74	123
0.22	58.2

Ces chiffres montrent tout d'abord l'existence de la combinaison Li^2, $8NH^3$ ou plus simplement Li, $4NH^3$ ainsi que l'absence de combinaisons plus pauvres en NH^3, puisque en dessous de la

teneur $8NH^3$ il n'y a pas de point de transition montrant l'apparition d'une autre phase.

Si l'on traduit par une courbe l'isotherme —38°,5 par exemple, on voit que l'on y observe trois paliers (*fig. 1*).

De *a* à *b* on a la tension de la solution de lithium-ammonium dans l'ammoniac liquide qui décroît jusqu'en *b*, où la solution devient saturée en lithium-ammonium et où celui-ci commence à

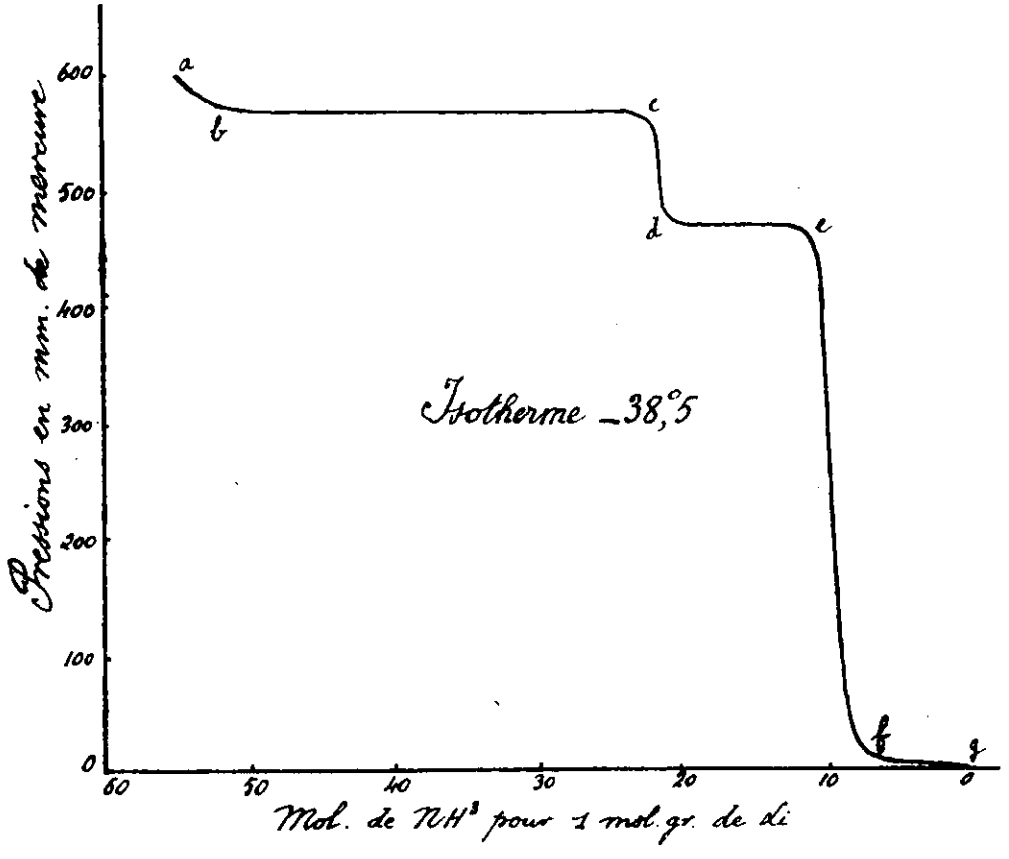


Fig. 1.

se séparer. Suivant *bc*, on a en présence les deux phases : ammoniac saturé de lithium-ammonium et lithium-ammonium saturé d'ammoniac qui sont liquides toutes les deux.

La deuxième phase va constamment en croissant lorsque l'on enlève de l'ammoniac.

La disparition de la première phase en *c* est indiquée par la chute de pression *cd*; de *d* en *e* on a en présence les deux phases liquides lithium-ammonium saturé d'ammoniac, lithium-ammonium. La première phase disparait en *e* et en *f*, on n'a plus que du lithium-ammonium qui se dissocie en lithium métallique et en ammoniac le long de *fg*. En *g* il reste du lithium cristallisé et brillant.

L'isotherme — 66°,5 permet de tirer les mêmes conclusions.

Quant à celles faites à 0° et 26°,5 (*fig. 2*), on n'y voit que la partie *efg* de la courbe, l'appareil dont je me suis servi supportant difficilement des pressions supérieures à 850 mm. de mercure.

Par ailleurs, pour vérifier la formule du lithium-ammonium, le tube le contenant était pesé après la brusque chute de pression *ef*, comme il était pesé au préalable on en déduit le poids de NH^3 fixé.

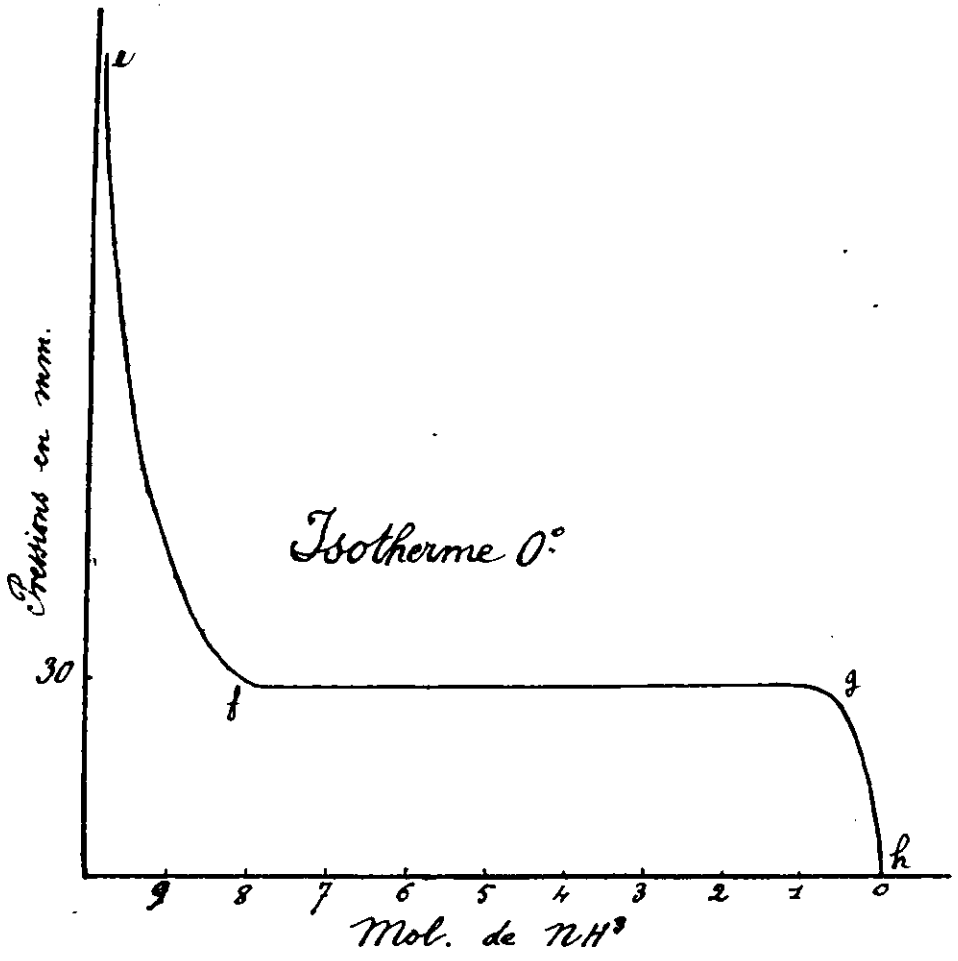


Fig. 2.

J'ai fait aussi l'analyse du produit obtenu en le décomposant lentement par l'acide sulfurique titré et en déterminant ensuite sur la solution l'alcalinité totale, la teneur en NH^3 (Schlœsing) et le lithium à l'état de sulfate.

J'ai utilisé en outre la propriété dont s'est servi Joannis (1) et après lui Mentrel (2) et Rœderer (3) et qui consiste à chauffer

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1906, t. 7, p. 1 à 129.
(2) *Thèses*, 1902, Nancy et Guntz, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 490.
(3) *Thèses* 1906, Nancy, *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. 35, p. 715.

avec le doigt la partie supérieure du tube, ce qui provoque le départ d'une petite quantité d'ammoniac; on ferme alors le tube

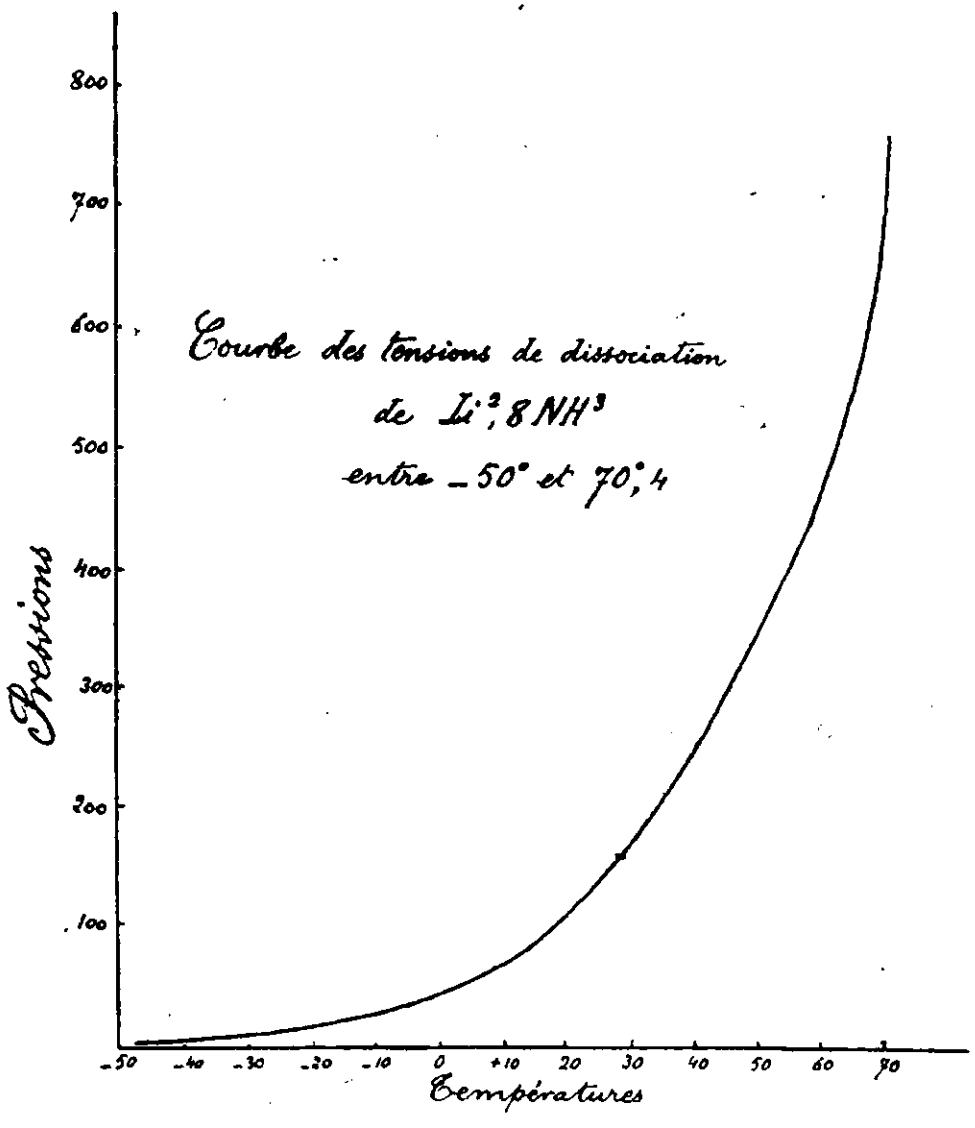


Fig. 3.

et l'on observe alors une plage métallique permanente si on a l'ammonium sans excès de NH^3.

Ces différents essais ont donné la composition suivante rapportée à une molécule-gramme, soit 14 gr. de lithium :

7.94	7.98	8.07	7.89	7.95

Moyenne : 7.96.

La formule du lithium-ammonium est donc Li, $4NH^3$ ou Li^2, $8NH^3$.

J'ai construit la courbe des tensions de dissociation du lithium-ammonium suivant la réaction :

$$Li^3,\ 8NH^3 \rightleftarrows 2Li + 8NH^3$$

entre — 49°5 et 70°4 (*fig.* 3).

Température.	Pression.	Température.	Pression.
— 49°5	3.5	37.7	215
— 36,8	4.5	44.0	312
— 26,8	6.5	55.5	437
— 18,6	10.0	58.0	468
— 13,9	15.5	61.5	530
— 6,5	23.0	63.0	550
0,	31.5	65.0	585
6,5	41.0	68.0	669
12,5	64.0	70.4	751
20,7	96.0		
28,5	146.0		

Décomposition du lithium-ammonium.

Les dernières déterminations sont entachées d'erreur par suite de la décomposition du lithium-ammonium suivant la réaction :

$$Li^2,\ 8NH^3 = 2LiNH^2 + H^2 + 6NH^3$$

Or, la vitesse de cette réaction croît assez rapidement avec la température. Ainsi à 15°,5 on a :

Temps en minutes.	Quantité 0/0 décomposée en amidure.
45	1.84
105	4.22
120	5.63
145	6.22
780	22.50

A 32° :

Temps en minutes.	Quantité 0/0 décomposée.
55	7.75
105	10.97
145	13.47
300	25.49

A 60° la décomposition est très rapide et le produit est complètement transformé en amidure mélangé de lithium cristallin au bout de 2 h. 30.

Cette décomposition explique les résultats obtenus par Moissan.

Celui-ci en effet prépare le composé $Li, 3NH^3$ en abandonnant 24 heures à la température ordinaire la solution de lithium dans l'ammoniac liquide; or, comme les isothermes le montrent, vers 15° NH^3 s'en va rapidement jusqu'à avoir $Li, 4NH^3$ lequel peut subir en 24 heures une décomposition suffisante en amidure pour obtenir le produit de formule sensiblement égale à $Li, 3NH^3$. Cette décomposition doit être d'environ 28 0/0 et peut être facilement atteinte comme le montrent les deux derniers tableaux.

Moissan opérant toujours dans les mêmes conditions, il est naturel que ses analyses concordent.

Quant au composé Li, NH^3 obtenu en soumettant $Li, 3NH^3$ même un temps très court à la température de 70°, il contient une forte proportion d'amidure mélangé de lithium métal et de lithium-ammonium, comme je m'en suis rendu compte en répétant les expériences de Moissan.

Le lithium ammonium est un liquide mordoré qui grimpe avec une extrême facilité le long des parois, à cause de sa très grande tension superficielle, ce qui lui donne l'apparence, lorsqu'il est en petite quantité, d'un corps solide. Il ne s'enflamme pas à l'air mais s'y altère très rapidement en donnant Li^2O; avec un fort dégagement de gaz ammoniac; au contact de l'eau ou des acides étendus il donne lieu, s'il est en quantité suffisante, à une véritable explosion.

Dans ces conditions, il n'est guère possible de mesurer directement sa chaleur de formation par dissolution dans l'eau.

Je me suis donc servi pour mesurer sa chaleur de formation de la formule :

$$Q = \frac{R}{J} \log \cdot \frac{p_1}{p_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

en l'appliquant à 0° et 20°,7 on trouve :

$$Q = 8640 \text{ cal.}$$

chiffre sensiblement voisin de celui déterminé par Kraus par la même méthode, soit 8698 cal.

Moyenne entre ces deux chiffres : 8,67 cal. pour la réaction :

$$\{Li \text{ sol.} + 8NH^3 \text{ gaz} = Li^2{}_2 \quad 8NH^3 \text{ liq.} + 8.67 \text{ cal.}$$

Les chaleurs de formation des hexammines des métaux alcalino-terreux déterminées par Biltz et Huttig (1) de la même façon ont

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1920, t. **114**, p.

été trouvées égales à 9,90 cal. pour Ca, 9,45 pour Sr et 9,05 pour Ba, soit sensiblement du même ordre de grandeur que celle du lithium. Enfin, dans la dernière partie de mon travail, j'ai déterminé le poids moléoulaire du lithium-ammonium en me servant des lois de la tonométrie.

Pour cela il faut que l'ammonium soit complètement dissous dans NH^3, c'est-à-dire qu'il faut se trouver en *a* sur l'isotherme (*fig. 1*). On applique la formule de Raoult :

$$K = \frac{f - f'}{f} \times \frac{n + n'}{n}$$

K étant une constante déterminée par Joannis pour l'ammoniac liquide et trouvée égale à 1,118.

Si dans le cas présent nous avons N mol. de NH^3 et N' atomes de Li, on a :

$$K = \frac{f - f'}{f} \times \frac{N - 4N' + N'}{\frac{N'}{x}}$$

x étant l'exposant dont on devra affecter (Li, $4NH^3$). A —38° j'ai eu *f* 613 mm., *f'* 598 mm., N et N' respectivement égaux à 85,3 millimol. et 3,21 milliatomes. On en tire :

$$x = 1.94$$

soit sensiblement 2. La formule du lithium-ammonium est donc :

$$Li^2, 8NH^3$$

Pour éliminer toutes causes d'erreurs dans mes déterminations j'ai opéré avec du calcium et j'ai trouvé comme formule de son ammonium, pour un atome de Ca, 5,76 et 5,94 molécules de NH, ce qui correspond sensiblement à Ca, $6NH^3$ formule donnée par Kraus d'abord, puis plus récemment par Biltz et Huttig.

Conclusions.

L'étude du lithium-ammonium en utilisant la méthode des isothermes permet de lui attribuer la formule Li, $4NH^3$.

Dautres méthodes, notamment celle de Joannis, permettent d'arriver à la même conclusion.

La courbe des tensions de dissociation montre que la tension du lithium-ammonium devient égale à une atmosphère vers 70°,5. Les combinaisons décrites par Moissan n'existent pas; les formules

trouvées par lui s'expliquent par la réaction secondaire de transformation en amidure.

La chaleur de formation à partir de Li sol. et de NH^3 gaz est de 8,67 cal. pour une molécule-gramme de Li.

Par tonométrie, on trouve comme formule Li, $4NH^3$ ou Li^2, $8NH^3$.

Post-scriptum.

Après la rédaction de ma note sur le lithium-ammonium j'ai trouvé dans le *D. ch. G.* de 1906, t. 39, I, p. 840 un mémoire de Ruffe et Geisel sur les ammoniums des métaux alcalins.

Ces auteurs ont employé pour obtenir ces ammoniums une méthode basée sur la centrifugation, et à la suite des résultats qu'ils ont obtenus, déclarent que les métaux alcalins se dissolvent simplement dans NH^3 liquide sans donner de combinaison et que la tension de dissociation du lithium-ammonium serait simplement la tension de la solution saturée de lithium dans l'ammoniac. Cette question est fort controversée, mais il semble qu'à la suite des travaux de Kraus, de Biltz et Huttig et de mes propres déterminations, elle soit moins sujette à discussion.

On a plutôt affaire à une combinaison pour deux raisons :

1° Il serait difficile dans le cas d'une simple dissolution de concilier l'existence de plusieurs paliers successifs ;

2° En outre il est difficile d'admettre que la dissolution de 10,3 0/0 de lithium dans l'ammoniac puisse élever de 103° son point d'ébullition.

Ces deux auteurs donnent pour composition du lithium-ammonium Li, 3,93 NH, composition sensiblement constante entre —80° et 25° ce qui correspond sensiblement aux chiffres que j'ai donnés.

Quant à la vitesse de décomposition en amidure ils estiment nécessaire pour qu'elle soit complète un temps de 2 à 3 semaines. Or en 4 jours à la température ordinaire, soit 12°, j'ai transformé complètement $0^{gr},7$ de lithium-ammonium.

Cette vitesse dépend peut-être des quantités d'ammonium mises en œuvre et aussi, je pense, de la plus ou moins grande pureté du Li employé. Celui-ci en effet contient toujours du potassium qui peut agir comme catalyseur. C'est ainsi que certains échantillons de Li absorbent l'azote à froid tandis que d'autres sont absolument réfractaires.

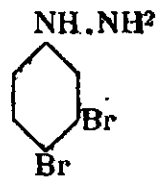
La question pourra être élucidée en préparant du lithium exempt de tout autre métal et en étudiant ses propriétés. Ce travail que nous avons déjà commencé fera l'objet d'une prochaine note.

(Travail exécuté au Laboratoire de Chimie minérale. Institut chimique de Nancy.)

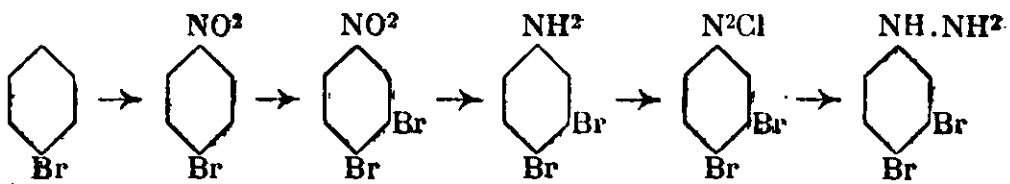
N° 79. — Étude sur les hydrazines aromatiques halogénées. I. Sur la dibromo-3.4-phénylhydrazine vraie et la prétendue dibromo-3.4-phénylhydrazine de M. Meyer, par MM. Emile VOTOČEK et P. JIRŮ. (1).

(7.5.1923.)

Depuis deux ans, on s'occupe, dans notre laboratoire, de l'étude systématique des arylhydrazines halogénées en vue de leur utilisation pour la diagnose des aldéhydes et des cétones, notamment celles de la série des sucres. Outre un certain nombre d'autres hydrazines, nous avons préparé le dérivé :



Pour cela, nous avons nitré le bromobenzène, bromuré (d'après la méthode de Scheufelen, *Ann. Chem.*, t. **231**, p. 169) le dérivé *p*-nitro obtenu, réduit le 3.4-dibromo-nitrobenzène formé et transformé la 3.4-dibromaniline en l'hydrazine correspondante :



L'hydrazine obtenue par cette série de réactions devait être identique à celle que M. Meyer (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 215) prépara par l'action du brome sur l'acétone-phénylhydrazone en solution chloroformique et qu'il considéra comme étant la 3.4-dibromophénylhydrazine.

La comparaison des deux corps a toutefois montré qu'ils sont complètement différents, et que la base de Meyer n'est point une dibromophénylhydrazine, mais tout simplement la *p*-monobromophénylhydrazine connue. Il s'ensuit que toutes les indications de Meyer sur sa prétendue 3.4-dibromophénylhydrazine et ses divers dérivés sont à rayer de la littérature chimique.

Nous allons décrire avant tout les propriétés de la 3.4-dibromo-

(1) Présentée à la Česká Akademie (Académie tchèque des Sciences) en octobre 1922.

phénylhydrazine vraie telle que nous l'avons obtenue à partir de la 3.4-dibromaniline. Plus tard, nous donnerons la critique du travail de M. Meyer qu'il nous a fallu répéter entièrement.

I. *La dibromo-3.4-phénylhydrazine vraie.*

Préparation. — 10 gr. de 3.4-dibromaniline ont été introduits, en agitant, dans 30 gr. d'acide chlorhydrique concentré, et le mélange a été diazoté par 3gr,7 de $NaNO^2$ dans 18 cc. d'eau. A la solution diazoïque on ajoutait par petites portions une solution refroidie de 18 gr. de $SnCl^2$ cristallisé dissous dans 19 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Le produit de réduction se séparait du liquide à l'état cristallin. Après 1 heure d'attente il a été essoré, débarrassé par pression des eaux-mères adhérantes et décomposé par NaOH pour mettre en liberté la base hydrazinique. Le précipité obtenu a été cristallisé dans la ligroïne (bouillant entre 70-130°). Cette seule opération a suffi pour nous donner l'hydrazine pure, fondant constamment à 75° même après des cristallisations répétées dans des solvants variés (eau, alcool dilué, mélange de chloroforme et d'éther de pétrole).

Le meilleur dissolvant pour cristalliser le corps est la ligroïne, car elle donne un produit très stable à l'air, tandis que le produit cristallisé dans l'eau s'altère plus facilement.

Le rendement a été très bon : 330 gr. de 3.4-dibromaniline nous ont donné 230 gr. de 3.4-dibromophénylhydrazine, ce qui correspond à 66 0/0 du rendement théorique.

Propriétés. — De la ligroïne, le corps se sépare en aiguilles jaunâtres, p. de f. 75° (non corrigé). Quand il est tout à fait pur, il est assez stable à l'air ; conservé très longtemps, il finit toutefois par brunir. Une seule cristallisation dans la ligroïne reforme le corps pur. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; moins facilement dans la ligroïne, difficilement dans l'éther de pétrole ainsi que dans l'eau. Il réduit la liqueur de Fehling déjà à froid.

Analyse. — Dosage de l'azote : Subst., 0gr,1885 ; azote : 18 cc. à 16° et 741 mm. — Trouvé : N 0/0 10.78. — Calculé pour $C^6H^3Br^2NHNH^2$: N 0/0 10,54.

Dosage du brome (méthode de Carius). — Subst., 0gr,1897 ; AgBr, 0gr,2670. — Trouvé : Br 0/0, 59,89. — Calculé : Br 0/0, 60.11.

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,2056 : CO^2, 0gr,2053 ; H^2O, 0gr,0455. — Trouvé : C 0/0, 27,23 ; H 0/0, 2,47. — Calculé : C 0/0, 27,28 ; H 0/0, 2.27.

Sels. — Le *chlorhydrate* cristallise lorsqu'on refroidit la base dissoute dans HCl dilué chaud. Il est soluble dans l'alcool. Chauffé

il se décompose à 215°. Le dosage acidimétrique de HCl par un excès connu de NaOH et titrage en retour par H^2SO^4 montre que la composition du sel est $Br^2C^6H^3N^2H^3.HCl$, c'est-à-dire que l'hydrazine est monobasique.

Sulfate. — Obtenu par addition de 2gr,3 de H^2SO^4 à 95 0/0 (en sol. alcoolique) à 2 gr. de base dissoute dans le même dissolvant. Le produit a été purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante légèrement sulfurique et par lavage à l'éther. Le sel se décompose à 180°. Le dosage acidimétrique de H^2SO^4 (effectué comme ci-dessus) lui assigne la formule d'un sulfate normal: $(Br^2C^6H^3N^2H^3)^2H^2SO^4$. Si l'on mélange des solutions éthérées de base et de H^2SO^4, on obtient un sulfate plus acide, qui se décompose à 135° et se montre, lors du titrage acidimétrique, formé par le sel $(Br^2C^6H^3N^2H^3)H^2SO^4$, souillé d'une petite quantité de sel normal.

Oxalate. — Obtenu par mélange de 2 gr. de base et 0gr,4 d'acide en solution alcoolique, lavage à l'alcool, puis à l'éther. Difficilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Se décompose entre 162 et 163°.

Dosage du brome. — Subst., 0gr,2514; AgBr, 0gr,3042. — Trouvé : Br 0/0, 51.49. — Calculé pour le sel normal : Br 0/0, 51.41.

Picrate. — Obtenu en mélangeant en solution alcoolique les poids moléculaires des composants. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool le point de décomposition du produit se maintient entre 154-156°. Le sel forme de belles aiguilles jaunes, difficilement solubles dans l'eau qui le décompose d'ailleurs.

Analyse. — Subst., 0gr,2183; AgBr, 0gr,1683; Br 0/0, 31,93. — Calculé pour le monopicrate : Br 0/0, 32.90; subst., 0gr,1816; azote : 22cc,9 à 15° et 744 mm. — Trouvé : N 0/0, 14.38. — Calculé : N 0/0, 14,15.

Autres dérivés de la 3.4-dibromophénylhydrazine :

Dérivé acétylé. — 2 gr. de base et 10 cc. d'acide acétique anhydre ont été chauffé pendant plusieurs heures à l'ébullition. Après élimination de l'excès d'acide par distillation, le résidu s'est pris en une masse cristalline. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau et dans l'alcool dilué, le corps pur forme des aiguilles faiblement rougeâtres, bien solubles dans l'alcool, difficilement dans l'eau et l'éther. Son point de fusion est de 181-182°.

Analyse. — Subst., 0gr,1985 ; AgBr, 0gr,2406. — Trouvé : Br 0/0, 51.59. — Calculé pour le dérivé monoacétylé : Br 0/0, 51,90; — subst., 0gr,2046; azote : 16cc,8 à 16° et 744 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,32. — Calculé : N 0/0, 9.10.

Remarquons qu'il n'est pas avantageux d'acétyler la base par

l'anhydride acétique, vu qu'il se forme ici un mélange de dérivés mono- et diacétylé.

Hydrazones.

Hydrazone de la benzaldéhyde. — Des poids équimoléculaires des composants ont été mélangés en présence d'alcool, et le produit cristallisé dans l'alcool dilué jusqu'au point de fusion constant de 128°. Le même chiffre a été trouvé pour le produit cristallisé dans un mélange de chloroforme + éther de pétrole. L'hydrazine forme un sable cristallin blanc ou faiblement jaunâtre, peu soluble dans l'éther de pétrole, moins encore dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1788; AgBr, 0gr,1908. — Trouvé : Br 0/0, 45,40. — Calculé pour $Br^2C^6H^3NH.N=CHC^6H^5$: Br 0/0, 45,16. Subst., 0gr,2028; azote : 14cc,4 à 15° et 743 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,08. — Calculé : N 0/0, 7,92.

Hydrazone de l'aldéhyde salicylique. — On l'obtient comme dans le cas précédent. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool (à 96 0/0) le corps forme un sable cristallin de couleur jaune (avec une nuance rougeâtre), fondant à 190°, soluble dans l'alcool et le benzène.

Analyse. — Subst., 0gr,1622; AgBr, 0gr,1636. — Trouvé : Br 0/0, 42,92. — Calculé pour $Br^2C^6H^3NH.N=CHC^6H^4OH$: Br 0/0, 43,20; subst., 0gr,2006; azote : 14cc,2 à 20° et 744 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.87. — Calculé : N 0/0, 7.57.

Hydrazone de l'acétone. — Elle était huileuse, qu'on ait opéré par simple mélange de composants ou en présence d'acide acétique dilué. Nous ne l'avons pas soumis à l'analyse.

Hydrazone de l'arabinose. — Une solution alcoolique de 1 mol. d'arabinose + 1 mol. d'hydrazine a été maintenue à l'ébullition pendant 1 heure. Après avoir chassé le dissolvant on a précipité le sirop résiduel par l'éther. L'hydrazone obtenue fondait entre 82° et 83°. Comme elle était difficile à obtenir à l'état pur, l'analyse n'en a pas été faite.

Hydrazone du rhamnose. — Même préparation que pour l'hydrazone précédente. Le corps forme des cristaux blancs ou couleur de teint, fondant à 153-154°. Il se dissout facilement dans les alcools méthylique et éthylique, peu dans l'eau, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène.

Analyse. — Subst., 0gr,2879; AgBr, 0gr,2615. — Trouvé : Br 0/0, 38.65. — Calculé pour $Br^2C^6H^2NH.N=C^6H^{10}O^4$: Br 0/0, 38.79; subst., 0gr,2286; azote : 14cc,1 à 14° et 742 mm. — Trouvé : N 0/0, 7,05. — Calculé : N 0/0, 6.80.

Hydrazone du glucose. — Même préparation que ci-dessus. Le produit brut a été purifié par des précipitations réitérées de ses

solutions alcooliques concentrées à l'aide de l'éther. Il forme une poudre cristalline blanche, p. de f. 165-167°.

Analyse. — Subst., 0gr,2374; AgBr, 0gr,2003. — Trouvé : Br 0/0, 37,34. — Calculé pour $Br^2C^6H^3NH.N=C^6H^{12}O^5$: 37,37.

A côté de cette hydrazone nous avons pu isoler du produit de réaction un autre corps, formant des cristaux incolores à p. de f. constant de 70°. Il contenait seulement 30,25 0/0 de Br, donc moins de brome qu'une glucose-hydrazone, même si on la suppose hydratée ($Br^2C^6H^3.NH.N=C^6H^{10}O^5.H^2O$ exige 35.84 0/0 de Br).

L'hydrazone du galactose et celle du fructose étaient difficiles à purifier, c'est pourquoi nous ne les avons pas analysé.

Osazone du glucose. — Elle a été préparée à la manière habituelle par ébullition du sucre avec un mélange de chlorhydrate de base hydrazinique, acétate de sodium cristallisé et d'eau. Le produit obtenu a été lavé à l'acétone et cristallisé dans le phénétol. Il est en cristaux jaunes fondant (avec décomposition) entre 225-226°, presqu'insoluble dans l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, l'acétone, peu soluble dans l'alcool éthylique, facilement dans la pyridine et dans l'acide acétique.

Analyse. — Subst., 0gr,1983; azote : 14cc,7 à 12° et 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 8,63. — Calculé : N 0/0, 8,32.

La même osazone s'obtient en partant du fructose :

Analyse. — Trouvé : azote 0/0, 8,58. — Calculé : azote 0/0, 8,32.

II. *La prétendue 3.4-dibromophénylhydrazine de Meyer.*

La comparaison de notre hydrazine à celle que Meyer croyait être la 3.4-dibromophénylhydrazine nous a montré clairement l'inexactitude des indications dudit auteur, et nous a conduit à contrôler son travail tout entier.

Pour la bromuration de l'acétone-phénylhydrazone, nous avons suivi exactement son mode opératoire, dans lequel nous a immédiatement frappé le singulier fait que l'auteur se sert, pour introduire 2 atomes de brome dans le noyau, d'une seule molécule de brome, bien que la bisubstitution eût théoriquement exigé l'emploi de 2 mol. de brome.

A une solution de 50 gr. d'acétone-phénylhydrazone (fraîchement distillée) dans 250 gr. de $CHCl^3$, refroidie par un bain de glace, on ajoutait goutte à goutte et avec agitation mécanique 55 gr. de brome (c'est-à-dire la proportion correspondant à 1 mol.)

dissous dans 100 gr. de $CHCl^3$. Le liquide prenait une couleur rouge intense et séparait — déjà pendant l'introduction du brome — un précipité. Après 24 heures, le mélange obtenu, possédant une odeur pénétrante et irritant les yeux, a été essoré et le produit sur filtre lavé au chloroforme. Chauffé à l'ébullition avec de l'eau, il est entré partiellement en solution et abandonnait des goudrons noirs. La solution a été saturée de NaOH, la base précipitée (p. de f. 95-98°) a été reprise dans HCl dilué, décoloré au noir animal et reprécipitée par HCl. Cristallisée dans la ligroïne la base fondait à 105-106°, et ce point de fusion s'est élevé à 108-109° après une cristallisation dans l'eau. C'était le point de fusion constant. Le rendement était de 10 gr.

Voici les propriétés du corps : Cristallisé dans la ligroïne ou dans l'eau il formait de belles aiguilles longues, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne à chaud, peu solubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Il réduisait énergiquement la liqueur de Fehling. Au contact prolongé de l'air il s'altérait en se colorant en rouge. Il possédait donc tous les caractères indiqués par Meyer, sauf que le point de fusion du corps plusieurs fois recristallisé était situé quelques degrés plus haut (Meyer donne le chiffre 104°). L'analyse du corps, desséché sur H^2SO^4, est toutefois venue montrer qu'il ne constitue point le dérivé dibromé, comme l'indique Meyer, mais bien une *phénylhydrazine monobromée* :

$0^{gr},3013$ de substance ont donné $0^{gr},4230$ de CO^2, $0^{gr},0969$ de H^2O ; $0^{gr},2096$ de substance ont fourni $28^{cc},4$ d'azote à 20° et 749 mm. ; $0^{gr},2210$ de substance ont donné $0^{gr},2232$ de AgBr (méthode Carius). On a donc :

	Trouvé.	Calculé pour $BrC^6H^4NH.NH^2$.
C 0/0	38.30	38.51
H 0/0	3.60	3.77
N 0/0	15.21	14.98
Br 0/0	42.97	42.73

En poursuivant notre recherche nous avons pu constater que le corps obtenu d'après Meyer est le dérivé parabromé de la phénylhydrazine. Le fait résulte de la concordance des points de fusion, de la transformation en aniline parabromée, et de l'identité de toute une série de dérivés avec ceux de la *p*-bromophénylhydrazine. Pour préparer le produit témoin, nous nous sommes servi de la méthode de Michaelis (bromuration de phénylhydrazine en présence de HCl concentré).

Le point de fusion du produit préparé d'après Meyer (108°) ne

subissait aucun changement en présence de la *p*-bromophénylhydrazine préparée d'après Michaelis. Ce qui démontre l'identité des deux corps. Par contre, un mélange de 3.4-dibromophénylhydrazine vraie (p. de f. 75°) avec le produit obtenu d'après Meyer (p. de f. 108°) fondait déjà à 56°, une preuve de plus que les deux corps sont différents l'un de l'autre.

Transformation en p-bromaniline. — Meyer dit dans son travail que sa dibromophénylhydrazine (prétendue, comme nous le savons déjà) fournit, par action de zinc et de HCl, non pas la dibromaniline attendue, mais seulement la *p*-monobromaniline. Il en déduit qu'il y a, lors de la réduction, élimination non seulement d'un atome d'azote, mais encore d'un atome de brome. Et il observe le même phénomène lors de la réduction de la 2.4-dibromophénylhydrazine par Zn et HCl. Vu le peu d'exactitude des autres indications de cet auteur il nous a paru nécessaire de répéter aussi cette partie de son travail, notamment la réduction de la 2.4-dibromophénylhydrazine, car, pour ce qui concerne sa prétendue 3.4-dibromophénylhydrazine (qui est en réalité un dérivé monobromé), il était *a priori* fort naturel qu'elle fournirait une aniline monobromée. Voici comment nous avons opéré la réduction :

Dans une solution de 5 gr. d'hydrazine (obtenue d'après Meyer) dans HCl dilué et placée sur un bain-marie bouillant, nous introduisions alternativement de l'acide chlorhydrique et de la poudre de zinc. Dès qu'une prise d'essai, additionnée d'un excès d'alcali, ne réduisait plus la liqueur de Fehling, on a filtré le mélange. Le filtrat a été fortement alcalinisé par NaOH, épuisé à l'éther, puis l'éther chassé par distillation. L'huile résiduelle se prenait bientôt en une masse cristalline.

Une cristallisation du produit dans l'éther de pétrole nous a donné des cristaux bien développés, fondant de 64 à 65°. Une recristallisation dans le même solvant n'a fait monter le point de fusion que de très peu, c'est-à-dire à 66-67°. Ce chiffre est d'accord avec les indications de la littérature pour la *p*-bromaniline (66°), tandis que Meyer donne pour son produit de réduction le point de fusion 62-63°. L'analyse confirme, elle aussi, qu'il s'agit ici d'une aniline monobromée : $0^{gr},2016$ de substance ont donné $0^{rg},2170$ de AgBr, ce qui correspond à 45,83 0/0 de Br, alors que la théorie pour $BrC^6H^4NH^2$ exige 46,46 0/0 de Br.

Bien plus d'intérêt présentait la question de savoir de quelle façon se comporteraient, dans la réduction, les véritables dibromophénylhydrazines. Nos essais ont porté sur notre 3.4-dibromophénylhydrazine et sur la 2.4-dibrophénylhydrazine préparée à partir

de la 2.4-dibromaniline. L'une et l'autre nous ont donné, lors de la réduction par Zn + HCl, de la *p*-bromaniline. Le produit obtenu en réduisant l'hydrazine-3.4 renfermait 46,25 0/0 de Br, celui obtenu avec l'hydrazine-2.4 contenait 45,94 0/0 de Br. Il y a donc élimination de brome dans les deux cas. C'est cette circonstance sans doute qui avait conduit Meyer à admettre que le produit obtenu par l'action du brome sur l'acétone-phénylhydrazine était une dibromophénylhydrazine, alors qu'il constitue en réalité la *p*-monobromophénylhydrazine, dont la réduction se fait d'une façon normale, sans élimination d'halogène.

Comparaison des dérivés de la prétendue 3.4-dibromophénylhydrazine de Meyer, avec les dérivés correspondants de la p-bromophénylhydrazine.

Avec l'une et l'autre de ces hydrazines, nous avons préparé les dérivés : picrique, acétylique, benzaldéhydique, salicylaldéhydique, acétonique, en suivant les indications de Meyer, pour que nos preuves soient exactes.

Picrate. — A une solution alcoolique de 2 gr. de base de Meyer, on a ajouté une solution alcoolique de 2gr,4 d'acide picrique. Après 24 heures, le produit a été essoré et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 96 0/0, jusqu'à ce que son point de décomposition se fût stabilisé à 128-129°. Il forme de belles aiguilles jaunes, bien solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Il contenait 19.06 0/0 de Br, c'est-à-dire autant qu'il correspond à un picrate de phénylhydrazine monobromée (19.20 0/0 de Br).

Nous avons reconnu que le produit est en effet identique au picrate obtenu, dans des conditions analogues, à partir de la *p*-bromophénylhydrazine.

Ce dernier picrate nous a donné à l'analyse 19.06 0/0 de Br, ce qui concorde bien avec le chiffre théorique cité plus haut.

Dérivé acétylé. — 2 gr. de base de Meyer et 4 cc. d'anhydride acétique ont été chauffés 5 minutes au bain-marie, et le produit de réaction évaporé 4 fois avec de l'alcool.

Le résidu, devenu solide après refroidissement, a fourni, après plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué (1 : 1), des aiguilles blanches, fondant constamment à 167° avec décomposition. Leur meilleur dissolvant était l'alcool ; dans l'eau bouillante ou l'éther elles se dissolvaient moins facilement, très peu dans l'eau froide et dans la ligroïne. Elles réduisaient lentement la liqueur de

Fehling à chaud. Elles contenaient 34.60 0/0 de brome, tandis que l'on calcule pour la monobromophénylhydrazine monoacétylée 34.89 0/0 de brome. Il résulte de tout cela que le produit est identique à l'acétyl-*p*-bromophénylhydrazine déjà connue (P. de f. 167°).

Dérivé benzaldéhydique. — 2 gr. de base de Meyer dissous à chaud dans l'alcool, ont été additionnés de 1 gr. de benzaldéhyde (fraîchement distillée). L'hydrazone obtenue fondait, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, constamment de 126 à 127°, et renfermait 28.80 0/0 de brome. Elle est donc identique à la benzal-*p*-bromophénylhydrazone, dont la teneur théorique en brome est de 29.05 0/0, et qui fond, d'après la littérature (*Ann.*, *Chem.*, t. **324**, p. 314), à 127°,5.

Dérivé salicylaldéhydique. — Il n'est pas mentionné dans le travail de Meyer. Nous l'avons préparé par mélange de 2 gr. de base avec 1gr,3 d'aldéhyde salicylique fraîchement distillée. Le produit a été recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 96 0/0. Que nous soyons partis de la base de Meyer ou de la *p*-bromophénylhydrazine, nous avons toujours obtenu le même produit, formant des aiguilles ou des écailles luisantes, de P. de f. 179°. Dans le produit obtenu avec la base de Meyer nous avons dosé 27.24 0/0 de brome, dans celui préparé avec la *p*-bromophénylhydrazine 27.28 0/0 de brome. Les deux chiffres sont en bon accord avec le chiffre théorique de la salicylaldéhyde-bromophénylhydrazone qui demande 27.45 0/0 de brome.

Dérivé acétonique. — Meyer n'en fait pas mention. Pour le préparer, nous avons dissous la base dans l'acétone et précipité l'hydrazone par l'eau. Cristallisée dans l'alcool dilué (1 : 1) elle forme des écailles faiblement jaunâtres, fondant à 91-92°, de l'éther de pétrole elle se sépare en écailles nacrées, P. de f. 93°. Elle se dissout bien dans le chloroforme. Chauffée avec HCl elle se dédouble, et dépose, après refroidissement, des cristaux de chlorhydrate de base. Réduit lentement la liqueur de Fehling à chaud, est instable à l'air et se convertit en résines déjà au bout de quelques heures. Le corps est donc identique à la *p*-bromophénylhydrazone de l'acétone, pour laquelle la littérature donne le point de fusion 93° (*Ann.*, t. **248**, p. 95). La véritable 3.4-dibromo phénylhydrazone d'acétone est liquide à la température ordinaire

Il résulte des faits que nous venons d'énumérer, que la base de Meyer n'est autre chose qu'une monobromophénylhydrazine avec Br en position para, car les isomères méta et ortho possèdent des

propriétés fort différentes (la métabromophénylhydrazine est liquide, l'orthobromophénylhydrazine foud à 48°).

Bromuration plus énergique de l'acétone-phénylhydrazone.

Il nous a paru intéressant de constater s'il est possible, en modifiant le mode opératoire, c'est-à-dire en augmentant la proportion de brome employé, de transformer l'acétonephénylhydrazone en une phénylhydrazine dibromée ou même supérieure. A cet effet, nous avons fait agir 2 1/2 mol. de Br sur 1 mol. d'hydrazone. Voici les détails de cet essai :

Dans une solution de 30 gr. d'hydrazone (dans 150 gr. de $CHCl^3$) nous avons fait tomber goutte à goutte 82 gr. de brome dissous dans 100 gr. de $CHCl^3$, en ayant soin d'agiter mécaniquement. Après 20 heures le produit a été essoré, puis extrait à l'eau bouillante, pour éliminer les goudrons. Le filtrat aqueux alcalinisé par NaOH séparait une base, qui, cristallisée dans la ligroïne et puis dans l'eau, fondait constamment à 92°. L'épuisement des goudrons par l'eau bouillante a donné une petite quantité de même base. Le corps pur était très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool et la ligroïne, très peu dans l'eau et l'éther de pétrole. Il ne s'altérait pas au contact de l'air, réduisait la liqueur de Fehling. Ses propriétés étaient complètement d'accord avec celles de la 2.4-dibromophénylhydrazine connue (*Lieb. Ann.*, t. 272, p. 219 ; *D. ch. G.*, t. 26, p. 2192), et un dosage du brome est venu confirmer cette identité, ayant révélé l'existence de 2 atomes de brome dans la molécule : 0,1854 gr. de substance ont donné $0^{gr},2596$ de AgBr, ce qui correspond à 59,60 0/0 de Br. Le chiffre théoriqne pour une dibromophénylhydrazine est 60.10 0/0 de Br, tandis qu'une monobromophénylhydrazine n'exige que 42.73 0/0 de Br.

Faisons remarquer que le rendement en dibromophénylhydrazine-2.4 était fort médiocre.

On voit, par ce que nous venons de dire que, si même M. Meyer avait obtenu dans ses expériences une dibromophénylhydrazine, comme il supposait faussement, cela n'aurait jamais été le dérivé 3.4, mais le dérivé 2.4, fort différent du premier.

Il ne nous a pas été possible d'introduire par bromuration directe d'acétone-phénylhydrazone, plus de 2 atomes de brome dans le noyau benzénique. Pas même alors que nous sommes parti de la 2.4-dibromophénylhydrazone d'acétone toute faite. Le chapitre suivant va en donner l'explication.

Sur le mécanisme de réaction lors de l'action du brome sur l'acétone-phénylhydrazone.

Meyer ne fit aucune recherche au sujet des phases par lesquelles passe la bromuration de ladite hydrazone. Il se contenta de supposer qu'il y a d'abord bromuration du noyau benzénique, puis détachement du radical acétonique sous l'influence de l'HBr formé dans la bromuration.

Nous avons cru utile d'étudier d'une façon détaillée la marche de réaction lors de l'action de 1 mol. de Br sur 1 mol. d'hydrazone, c'est-à-dire dans des conditions identiques à celles de Meyer, déjà pour cette simple raison qu'elle nous promettait d'expliquer pourquoi l'introduction du deuxième atome de brome réussit si mal, et celle du troisième brome point du tout. Comme résultat, nous avons pu isoler les produits intermédiaires suivants : le bromhydrate d'acétone-*p*-bromophénylhydrazone, le bromhydrate de *p*-bromophénylhydrazine et des sels diazoïques bromés.

Isolation du bromhydrate d'acétone-p-bromophénylhydrazone. — 25 gr. d'hydrazone ont été bromurés, selon la formule de Meyer, en solution de 130 gr. de $CHCl^3$ et par 27 gr. de brome dissous dans 50 gr. de $CHCl^3$. Au début le liquide se colorait en jaune, plus tard il prenait une couleur rouge cerise. Au bout du premier 1/4 d'heure une légère ébullition paraissait se produire, bien que le thermomètre ne marquât que 8°. Au bout d'une demi-heure le liquide réactionnel s'est pris en une masse cristalline. A ce moment la quantité de brome employé était légèrement supérieure à la moitié de celle que nous avons indiquée plus haut. L'essorage nous a donné 18 gr. environ d'un produit solide que nous désignerons par I. Le filtrat rouge a déposé, au bout de 2 h. 1/2, une toute petite quantité d'écailles argentées (produit II). Le produit I était légèrement rosâtre, et renfermait par-ci et par-là quelques écailles argentées. Il se décomposait à 140°, se dissolvait bien dans l'alcool à 96 0/0, ainsi que dans les acides (HCl, H^2SO^4, HNO^3, $C^2H^4O^2$), presque pas dans l'eau, l'éther, le benzène. Chauffé avec de l'alcali il se dédoublait avec formation de gouttelettes devenant solides par refroidissement.

Le titrage acidimétrique a montré qu'il s'agissait ici d'un bromhydrate d'acétone-monobromophénylhydrazone. (La teneur faiblement supérieure en HBr était sans doute due à la présence déjà mentionnée d'une petite quantité d'écailles argentées plus riches en HBr).

La présence du radical acétonique dans le bromhydrate en question a d'ailleurs pu être établie de façon directe, c'est-à-dire par distillation avec de l'acide chlorhydrique (à 12 0/0). Le distillat donnait avec la potasse et une solution d'iode dans KI immédiatement le précipité caractéristique d'iodoforme. A titre de contrôle nous avons d'ailleurs préparé le bromhydrate d'acétone-*p*-bromophénylhydrazone à partir de la base hydrazinique : Dans une solution chloroformique d'hydrazone nous faisions passer un courant de HBr sec. Le liquide séparait bientôt des grumeaux jaunes d'un sel (A) qui se décomposait entre 154 et 155°, et se comportait vis-à-vis des dissolvants d'une façon identique à celle du produit II. Le filtrat du bromhydrate artificiel déposait lentement des écailles argentées (B) à point de décomposition 204-205° possédant tous les caractères du produit II. L'essai de distillation avec HCl à 12 0/0 a fait voir que le corps A renfermait un résidu acétonique et constituait donc le bromhydrate d'acétone-*p*-bromophénylhydrazone, tandis que le corps B n'en avait pas et n'était autre chose que le produit de dédoublement du premier, c'est-à-dire le bromhydrate de *p*-bromophénylhydrazine.

Le produit I (bromhydrate d'hydrazone) obtenu par bromuration d'acétone-phénylhydrazone, passe déjà au contact de l'eau à l'état d'hydrazone libre. Nous avons obtenu cette dernière sous forme d'un corps jaune fondant à 93°, et après une cristallisation dans l'éther de pétrole constamment de 93 à 94°. Elle s'altérait bientôt au contact de l'air, l'analyse a donc été faite avec un produit fraîchement préparé et desséché dans le vide : $0^{gr},2190$ de substance, $0^{gr},3796$ de CO^2, $0^{gr},0996$ de H^2O; $0^{gr},2203$ de substance, $0^{gr},1824$ de AgBr ; $0^{gr},2023$ de substance, $22^{cc},1$ d'azote à 14° et 749 mm. Trouvé 47.29 0/0 de C, 5.08 0/0 de H, 35.23 0/0 de Br, 12.60 0/0 de N, ce qui conduit à la formule brute $C^9H^{11}N^2Br^2$, celle d'une bromophénylhydrazone d'acétone.

Les produits intermédiaires cités nous apprennent que les premiers stades de réaction pendant la bromuration d'acétone-phénylhydrazone sont les suivants :

Tout d'abord un atome de brome entre en para sur le noyau aromatique; l'acide bromhydrique né dans cette substitution se fixe sur l'un des azotes présents pour former un sel, un bromhydrate d'acétone-*p*-bromophénylhydrazone. Ce sel se dédouble dans la suite (perd son radical acétonique) et donne le bromhydrate de *p*-bromophénylhydrazine.

L'action de nouvelles quantités de brome produit toutefois d'autres transformations encore, et qui deviennent compréhen-

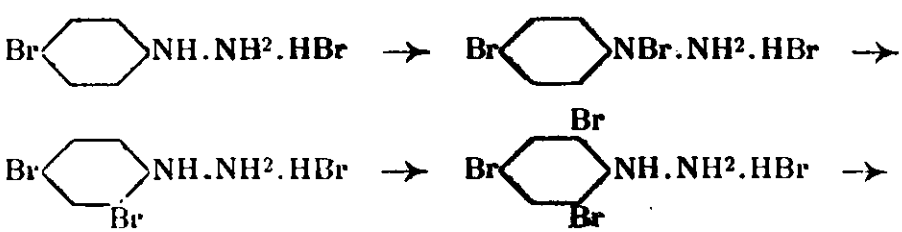
sibles à la lumière des travaux de Chattaway concernant l'action du brome sur les hydrazines aromatiques en milieu acide. (*Centr.*, 1909, p. 595 et 1908, t. 1, p. 2149). Ce chimiste anglais fit voir que, dans ces conditions, il se forme surtout des benzènes bromés, en moindre proportion des phénylhydrazines bromées dans le noyau, puis de l'hydrazobenzène, de l'azobenzène, du diphényle, de l'aniline. D'après lui le brome, en agissant sur les hydrazines aromatiques, attaque d'abord le groupe hydrazinique avec formation de N-bromo-arylhydrazines (relativement stables en présence d'un grand excès d'acide). Ces dérivés N-bromés subissent alors deux décompositions : d'une part ils se dédoublent dans le sens de sels diazoïques avec formation d'hydrocarbure simple ou hydrocarbure bromé :

$$C^6H^5-N(H)-N(H)-Br = C^6H^5-H + N^2 + HBr$$

$$C^6H^5-N(Br)-N(H)-Br = C^6H^5-Br + N^2 + HBr$$

de l'autre part ils subissent une transposition, dans laquelle le brome se porte dans le noyau aromatique de sorte qu'il résulte le sel d'une bromarylhydrazine :

Cette dernière subit les mêmes transformations qu'auparavant :



$$C^6H^2Br^3N(Br)(N-H) \rightarrow C^6H^2Br^4 + N^2 + HBr$$

Les arylhydrazines polybromées sont sans doute aussitôt attaquées par le brome ; M. Chattaway indique en effet n'avoir pu extraire qu'une très faible quantité de 2.4-dibromophénylhydrazine, et quant à la tribromophénylhydrazine, il n'a pas du tout réussi à l'isoler.

En appliquant les observations de Chattaway au cas qui nous occupe, c'est-à-dire à la bromuration de l'acétone-phénylhydrazone, on est conduit à admettre les suivantes phases de réaction ultérieures : aussitôt que le résidu acétonique est éliminé par action de HBr, le brome se met à réagir par substitution avec les hydrogènes du groupe hydraziné. Les N-bromophénylhydrazines qui en résultent se transforment de deux manières : d'un côté elles s'isomérisent en 2.4-dibromophénylhydrazine :

$$\text{(I)} \quad \begin{array}{c} BrC^6H^4NH \\ | \\ HNH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} BrC^6H^4NBr \\ | \\ NH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} Br^2C^6H^3NH \\ | \\ NH^2 \end{array}$$

de l'autre côté elles se convertissent en un bromure diazoïque :

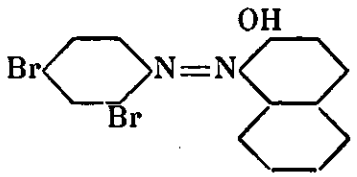
$$\text{(II)} \quad \begin{array}{c} BrC^6H^4NH \\ | \\ HNH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} BrC^6H^4NBr \\ | \\ BrNH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} BrC^6H^4NBr \\ \| \\ N \end{array}$$

Quant à la réaction I, nous en avons démontré l'existence par l'isolement, en substance, de la 2.4-dibromophénylhydrazine (voir plus haut). Il ne restait plus qu'à prouver la formation de bromures diazoïques. A cet effet, l'essai suivant a été effectué :

Dans une solution de 25 gr. d'acétone-phénylhydrazone dans 170 gr. de $CHCl^3$, entourée d'un mélange de glace et de sel marin, on a fait tomber lentement goutte à goutte et en agitant, une solution de 162 gr. de brome dans 70 gr. de $CHCl^3$. L'introduction du brome a pris 1 h. 1/2. Le poids de brome employé était 6 mol. pour 1 mol. d'hydrazone.

Au bout de trois heures on a séparé, par essorage, le produit de réaction en deux parties, l'une solide et l'autre liquide. La partie solide ne nous a pas fourni de tribromophénylhydrazine. Le filtrat rouge intense se composait de 2 liquides, dont l'un, le moins dense, était formé surtout par du chloroforme et ne réagissait ni avec le β-naphtolate de sodium, ni avec l'ammoniaque. Le liquide plus dense, versé dans une solution alcaline de β-napbtol (20 gr. de celui-ci, 20 gr. de KOH, 500 cc. d'eau), nous a fourni un colorant rouge brun qui, débarrassé de ses impuretés par triturage avec de l'essence, formait une masse cristalline rouge foncé. Le colorant était insoluble dans l'eau, les lessives alcalines, dans l'ammoniaque, peu soluble (en orangé) dans les alcools éthylique et amylique, l'acide acétique. Il colorait en violet l'acide sulfurique concentré. En solution alcoolique il teignait en orangé sale la soie et la laine, il se réduisait par l'hydrosulfite de sodium, bref, se comportait comme un vrai colorant azoïque. L'analyse spectrale

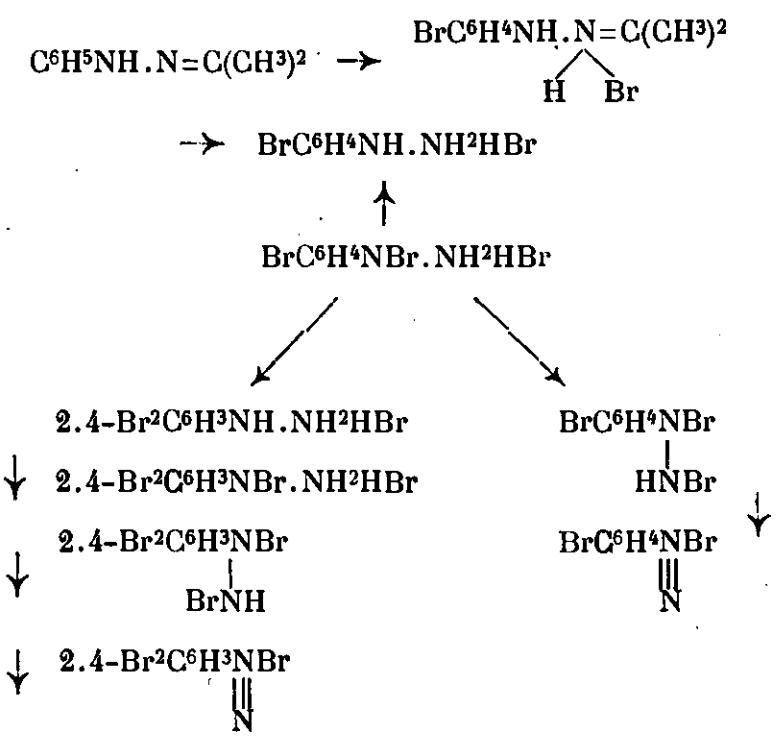
du colorant, opérée à l'aide d'un spectroscope de Zeiss, nous a montré son identité avec le 2.4-dibromo-azo-β-naphtol :



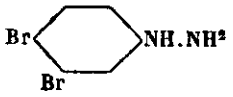
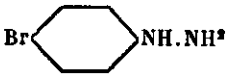
que nous avons préparé, pour le contrôle, à partir de la 2.4-dibromaniline. Les propriétés tinctoriales et le spectre d'absorption des deux colorants présentaient un parfait accord. Du colorant monobromé (monobromazo-β-naphtol) notre colorant différait par sa couleur (moins vive), son insolubilité dans l'alcool, et son spectre d'absorption en présence de H^2SO^4 conc.

Il est donc certain que pendant la bromuration de l'acétone-phénylhydrazone il se forme réellement du bromure diazoïque (2 fois bromé dans le noyau), ainsi que nous l'avons prévu par le travail de Chattaway. Il en résulte, en même temps, l'impossibilité d'obtenir la phénylhydrazine tribromée, attendu que le groupe hydrazine est transformé par l'action énergique du brome.

D'après tout ce qu'on vient de dire, l'action du brome sur l'acétone-phénylhydrazone se laisse résumer par le schéma suivant :



Dans les deux cas le brome finit par détruire le groupe hydrazinique.

	Véritable 	Indications de Meyer sur sa base.	Nos indications sur la base de Meyer.	 (de Michaelis).
Base libre	75°	104° (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 215).	108-109°	107-109° (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 2190).
Picrate	154-156°	132° (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 217).	128-129°	128-129°.
Dérivé acétylé.....	182°	162-163° (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 217).	167°	161° (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 1555). 167° (*Ib.*, t. **26**, p. 2190).
Dérivé de benzaldéhyde.....	128°	123° (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 219).	126-127°	127°,5 (*Ann. Chem.*), t. **324**, p. 314).
Dérivé de salicylaldéhyde ...	190°		178-179°	179°
Dérivé d'acétone.....	Est liquide		93°	93° (*Ann. Chem.*, t. **248**, p. 95).

Résumé.

1. En partant de la 3.4-dibromaniline, nous avons préparé la 3.4-dibromophénylhydrazine inconnue jusqu'à présent. Nous décrivons la base libre, ses sels, ainsi qu'un certain nombre d'autres dérivés. Les combinaisons sucrées de cette hydrazine ne conviennent pas pour la recherche des sucres, car elles cristallisent mal et ne sont pas faciles à purifier.

2. Notre 3.4-dibromophénylhydrazine est entièrement différente de la base que Meyer (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 215) croyait être telle et qui n'est autre chose que la *p*-monobromophénylhydrazine. Le fait ressort avec évidence du tableau comparatif des points de fusion (ou de décomposition). (Voir page 933.)

3. L'action, sur l'acétone-phénylhydrazone, d'un excès de brome en solution chloroformique ne fournit que peu de dibromophénylhydrazine, et c'est le dérivé 2.4. La tribromophénylhydrazine ne prend pas naissance dans cette réaction, car le brome finit par transformer le groupe hydrazinique.

(Laboratoire organique de l'École polytechnique tchèque de Prague, Tchécoslovaquie).

N° 80. — Sur le phényléthinyl-diphényl-carbinol

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$$

par **MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE** et **Colin MACKALL.**

(10.4.1923).

Notre but, en entreprenant ce travail, était de rechercher : 1° quelles modifications subiraient les propriétés de l'oxhydryle du triphénylcarbinol $COH(C^6H^5)^3$ par la substitution d'un résidu phényléthinyle $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}$ à un résidu phényle; 2° que devenaient les propriétés de la liaison acétylénique dans un semblable molécule; 3° s'il ne serait pas possible d'isoler le radical $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{|}{}}{C}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$, analogue au triphénylméthyle de Gomberg $(C^6H^5)^3C\text{-}$. Nous espérions d'ailleurs, d'un point de vue général, tirer de notre étude des renseignements intéressants sur la réactivité de la liaison acétylénique.

Nous étions déjà en possession d'un certain nombre de résultats lorsque parurent, à de courts intervalles, les mémoires de Kurt Hess et Wilhelm Weltzien (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 2511, 1921) et de Kurt H. Meyer et Kurt Schuster (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 815, 1922, et, *ibid.*, p. 819), qui indiquaient de la part de leurs auteurs des préoccupations du même ordre. Nous fîmes alors une première et brève communication [*Bull. Soc. chim.* [4], t. **33**, p. 643, 1922] simplement destinée à marquer l'état d'avancement de nos travaux. Bien que nous soyons loin d'avoir rempli le programme que nous nous étions tracé, nous croyons utile de faire connaître les principaux résultats que nous avons obtenus jusqu'à ce jour.

A. — Tout d'abord, qu'est-il advenu de la fonction alcoolique?

1. — Des essais d'éthérification par le chlorure de benzoyle et par l'anhydride acétique ont complètement échoué.

Il y avait alors lieu de se demander si l'oxhydryle existait réellement dans la molécule.

En traitant le corps par le réactif de Grignard (C^2H^5MgBr), on a observé un abondant dégagement de gaz, et ceci prouve, à moins que quelque transposition moléculaire n'ait eu lieu lors de la préparation du composé (chose bien peu probable), qu'on a bien affaire au carbinol $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C(OH)<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$.

2. — En vue d'obtenir, si possible, l'éther éthylique (comme on peut le faire dans le cas du triphénylcarbinol), nous avons traité le corps par l'alcool et l'acide sulfurique. Il s'est formé ainsi un produit jaune, fusible à 87° (le carbinol dont on est parti est blanc et fond à 82°) et ne contenant plus d'oxhydryle (pas de dégagement de gaz avec le réactif de Grignard). Chose curieuse, en substituant, dans l'essai d'éthérification, l'alcool méthylique à l'alcool éthylique, nous avons obtenu un corps blanc (et non jaune), fondant à 124-125°; son étude est en cours.

Comme on l'a vu, la nature du produit jaune dont il vient d'être parlé est très différente du carbinol d'où il dérive. Nous avions commencé une série d'expériences tendant à fixer sa constitution, lorsque Meyer et Schuster proposèrent pour ce composé la formule $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$, qui en faisait une cétone éthylénique, identique à celle que E. P. Kohler et Ruth M. Johnstin (*Am. chem. Journ.*, t. **33**, p. 35, 1905) avaient déjà obtenue par une voie toute différente.

3. — Nous avons pu, par la mise en œuvre de trichlorure et de

tribromure de phosphore, remplacer régulièrement l'oxhydryle par 1 at. d'halogène. Les éthers chlorhydrique et bromhydrique ainsi formés, qui fondent respectivement à 70-71° et à 72-73°, sont très altérables, et c'est sans doute la raison pour laquelle nos devanciers n'avaient pas réussi à les obtenir.

Sous l'influence de l'eau, le dérivé chloré régénère le carbinol (l'expérience n'a pas été faite avec le dérivé bromé).

Chauffé avec de l'alcool, il donne le produit jaune fusible à 87°.

On voit que, sauf la tendance à l'isomérisation (due évidemment au voisinage de la liaison acétylénique), la fonction alcoolique du phényléthinyl-diphénylcarbinol se présente comme analogue à celle du triphénylcarbinol.

B. — En second lieu, qu'est-il advenu de la liaison acétylénique?

Nos expériences établissent que ses propriétés ont été profondément modifiées. La chose apparaît nettement dans le cas des éthers halohydriques : le brome les attaque peu énergiquement, et sa fixation est accompagnée d'élimination d'acide bromhydrique (on a recueilli jusqu'à 2/3 mol. HBr pour Br^2); et ce fait est d'autant plus curieux que tout l'hydrogène de la molécule est dans les groupes phényle. On n'a pas réussi à isoler de dérivé cristallisé.

Le brome agit aussi sur le carbinol, mais, pareillement, avec libération d'acide bromhydrique. L'action de l'iode est extrêmement lente, même à chaud. Dans les deux cas, on n'a pu obtenir que des produits résineux.

Le fait que la liaison acétylénique ne fixe pas le brome par addition pure et simple prouve manifestement qu'elle a pour ainsi dire perdu toute réactivité.

C. — Quelques mots, enfin, sur le produit jaune fusible à 87°.

Dès le début de nos expériences sur ce composé, nous avons constaté que le brome l'attaquait avec mise en liberté d'acide bromhydrique. Trois corps bromés ont été ainsi obtenus, dont deux fondant à 130-131° et à 183-184°, à l'état pur. La libération d'acide bromhydrique semblait indiquer que nous étions en présence d'un corps saturé, qui pouvait résulter d'une cyclisation particulière de la molécule du carbinol. Mais, nous devons reconnaître que les expériences de Meyer et Schuster plaident sérieusement en faveur de la formule (cétone éthylénique) qu'ils ont proposée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Phényléthinyl-diphénylcarbinol $C^6H^5-C\equiv C-C(OH)<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$

Préparation. — Ce composé fut obtenu pour la première fois par Nef (1). Il a été préparé aussi par Iotsitch (2) et par Kohler (3). Les trois méthodes mises en œuvre étaient différentes. Nous avons suivi, pour nous procurer une certaine quantité du produit, d'abord celle de Kohler, puis celle d'Iotsitch. Ayant étudié soigneusement les deux procédés, nous allons donner le détail de la technique à laquelle nous nous sommes arrêtés dans l'un et l'autre cas.

B. — Kohler condense le bromure de phénylmagnésium C^6H^5MgBr avec le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$ et décompose par l'eau le complexe formé.

Nous préparons le réactif de Grignard avec 2gr,4 de magnésium, 17gr,5 de bromobenzène et 50 cc. d'éther anhydre, en amorçant la réaction par un cristal d'iode. On refroidit à —10° et on ajoute, goutte à goutte et en agitant sans cesse, 13gr,8 de benzoylphénylacétylène dissous dans 60 cc. d'éther anhydre; la liqueur jaunit. Lorsque la totalité du benzoylphénylacétylène a été introduite, on chauffe doucement pendant un quart d'heure. On observe, avant le début de l'ébullition, un abondant dépôt d'un produit solide sur les parois du ballon. Après refroidissement, on sépare par décantation la couche éthérée, qui est jaune-rouge, du produit solide.

Ce dernier, masse cristalline blanc-jaunâtre, est lavé à plusieurs reprises à l'éther anhydre, et l'éther de lavage, soigneusement décanté, est ajouté à la couche éthérée ci-dessus. Si l'on traite par la glace l'ensemble des liqueurs éthérées, qu'on acidifie ensuite et neutralise par le bicarbonate de soude, puis qu'on lave à l'eau, sèche sur le sulfate de soude et élimine l'éther par distillation, on obtient un résidu (1gr,80) distillable dans le vide, constitué en grande partie par du diphényle.

La masse cristalline, délayée dans l'éther, est traitée par la glace et acidifiée; on lave la couche éthérée d'abord avec une solution de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité, puis à l'eau pure. Après dessiccation sur le sulfate de soude et élimination de l'éther, on obtient 18gr,50 d'une masse cristalline blanche. Par

(1) *Lieb. Annal.*, 1899, t. 308, p. 282.
(2) *Journ. russ. phys. Chem. Soc.*, 1902, t. 34, p. 100.
(3) *Am. chem. Soc.*, 1907, t. 38, p. 511.

cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, on isole 15gr,4 d'un produit sensiblement pur, fondant vers 79° (Rt 81 0/0). Le corps tout à fait pur fond à 82°.

B. — La méthode d'Iotsitch, pour ainsi dire réciproque de la précédente, consiste à condenser le phénylacétylène-bromomagnésien avec la benzophénone et à décomposer le complexe par l'eau.

Nous opérons comme il suit. Le phénylacétylène-bromomagnésien ayant été préparé avec 9gr,6 de magnésium, 45 gr. de bromure d'éthyle, 100 gr. d'éther anhydre et 40 gr. de phénylacétylène, on refroidit la liqueur à 0° et on y verse goutte à goutte une solution éthérée de 70 gr. de benzophénone, en laissant la température s'élever lentement jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient ensuite à reflux pendant une heure; de gros mamelons blancs grisâtres à structure cristalline se déposent. Après refroidissement, on verse le tout sur de la glace pilée additionnée de 25 gr. d'acide sulfurique; la couche éthérée est lavée à l'eau et séchée sur le sulfate de soude anhydre. L'éther éliminé par distillation, on obtient comme résidu 120 gr. d'une huile qui se prend bientôt en une masse jaune de consistance cireuse. On purifie le produit en le lavant, par trituration au mortier, avec un mélange à parties égales de benzène et de ligroïne, et en le faisant ensuite cristalliser dans le même solvant. On a récolté ainsi 52 gr. d'un corps blanc, fondant à 80-81°, et l'on a retiré encore des liqueurs mères, 18 gr. de produit. Le rendement est voisin de 60 0/0.

Essais divers. — A. — Ayant traité le carbinol par le chlorure de benzoyle, en présence de soude caustique (dans les conditions habituelles), nous n'avons pu isoler du produit de la réaction que le carbinol lui-même plus ou moins pur.

L'essai d'éthérification n'a pas été plus heureux en présence de pyridine.

L'emploi du bromure de benzoyle n'a pas donné de meilleurs résultats.

On n'a pas réussi davantage à obtenir l'éther acétique en traitant, à la manière usuelle, le carbinol par l'anhydride acétique, employé seul ou en présence d'acétate de soude fondu.

Enfin, ayant essayé d'éthérifier le carbinol par l'alcool éthylique, en chauffant sa solution alcoolique avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, on a obtenu le corps jaune fusible à 87° (voir plus loin).

Le même essai, pratiqué avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, a conduit à un composé blanc légèrement jaunâtre,

fondant à 124°,5-125°. dont l'étude n'a pas encore pu être continuée.

B. — 1. On a fait agir le brome en solution sulfocarbonique vers 0°. La décoloration est très lente; il y a mise en liberté d'acide bromhydrique. Après les traitements usuels, on obtient une résine jaunâtre renfermant moins de 2 at. de brome par molécule de carbinol employé.

Le résultat est analogue quand on opère en solution dans le tétrachlorure de carbone.

2. — On a fait agir l'iode en solution sulfocarbonique, à la température de 40-45° pendant 3 heures. On obtient finalement une résine orange, renfermant environ 2 at. d'iode pour chaque molécule de carbinol mis en œuvre.

Éther chlorhydrique $C^6H^5-C\equiv C-C(C^6H^5)_2Cl$

Préparation. — On mélange, en refroidissant vers 0°, 17gr,04 de carbinol, dissous dans 40 cc. de benzène, avec 2gr,74 de trichlorure de phosphore dissous dans 20 cc. du même solvant. Une couche d'acide phosphoreux se sépare. Au bout d'une heure environ, la liqueur benzénique, colorée en rouge, ayant été décantée, étendue avec de l'éther, lavée au bicarbonate et à l'eau, et séchée sur le sulfate de soude anhydre, on élimine l'éther et le benzène par distillation au bain-marie, en terminant dans le vide. On dissout le résidu dans le moins d'éther possible, on ajoute un égal volume d'alcool, et la solution éthéro-alcoolique est concentrée par évaporation sous pression réduite. Lorsque l'éther a été éliminé, le tout se remplit bientôt de cristaux blancs; on en récolte, par essorage à la trompe, 13gr,50 presque purs (fus. : 68°,5-70°), on les obtient à l'état de pureté complète, fondant à 70-71°, par une ou deux nouvelles cristallisations et exposition prolongée dans le vide sulfurique. Il faut avoir bien soin de débarrasser le produit de toute trace d'alcool, qui l'attaque rapidement.

On peut le faire cristalliser aussi dans l'éther de pétrole; mais l'obtention du corps à l'état bien pur et incolore est beaucoup plus difficile.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,6863 et 0gr,6380; AgCl = 0gr,3245 et 0gr,3020; chlore 0/0, 11.69 et 11.70. — Calculé pour : Cl 0/0, 11,71.

Cristaux blancs, très solubles dans l'éther, le benzène et l'éther de pétrole, presque insolubles dans l'alcool froid, très altérables, même dans le vide et à l'obscurité.

Action de l'eau. — Pour que la réaction se fasse en milieu homogène, on emploie un mélange d'eau et d'acétone. On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 1 gr. d'éther chlorhydrique avec 10 cc. d'eau et 30 cc. d'acétone. On ajoute alors 40 cc. d'eau et 10 cc. d'éther, et on agite énergiquement. Il se sépare une couche éthérée et une couche aqueuse. On lave la couche éthérée à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, et on laisse l'éther s'évaporer à l'air libre. Le résidu huileux, additionné d'un peu du mélange benzène-ligroïne (à parties égales), est amorcé avec un cristal de phényléthinyldiphénylcarbinol; la cristallisation s'opère lentement; on essore et on fait recristalliser dans le mélange benzène-ligroïne. Le corps obtenu est constitué par le carbinol sensiblement pur (épreuve du mélange à la fusion).

Un titrage de chlore dans les liqueurs mères aqueuses montre que les 9/10e de l'éther mis en œuvre ont été hydrolysés.

Action de l'alcool. — On chauffe 0^{gr},3 d'éther chlorhydrique avec 5 cc. d'alcool absolu pendant 1 heure à reflux. Après refroidissement, la liqueur, jaune foncé, est amorcée avec un cristal du corps jaune dont il a été déjà parlé; il se forme rapidement un dépôt de cristaux jaunes, qui, après essorage et lavage avec quelques gouttes d'alcool, fondent, comme le corps jaune et comme leur mélange avec le corps jaune, à 87-87°,5. L'action de l'alcool sur l'éther chlorhydrique a donc engendré le corps jaune (avec libération d'acide chlorhydrique, dont on retrouve 95 0/0 dans la liqueur).

Action du brome. — L'essai a été fait en solution dans le tétrachlorure de carbone au-dessous de 0°. Il y a mise en liberté d'acide bromhydrique (on en a titré environ 2/3 de mol. pour 2 at. de brome employés). On a obtenu, comme produit de la réaction, une huile jaune très clair, qu'on n'a pas réussi à faire cristalliser.

Éther bromhydrique $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$

Préparation. — A une suspension de 2^{gr},51 de carbinol dans 20 cc. d'éther de pétrole (Eb. = 30-55°), énergiquement agitée et refroidie vers —10°, on ajoute peu à peu une solution de 0^{gr},91 de tribromure de phosphore dans 2 cc. du même solvant. On aperçoit au début une légère coloration rose, qui disparait après 3/4 d'heure. On continue l'agitation pendant 1 h. 1/2, tandis qu'on laisse la température s'élever graduellement jusque vers — 5°. On filtre à la trompe, on lave le produit recueilli sur le filtre à l'éther de

pétrole, puis on le traite à chaud par 10 cc. d'éther de pétrole et on filtre : par refroidissement, il se dépose des cristaux d'éther bromhydrique. Après trois cristallisations dans le même solvant, on obtient environ 1 gr. d'un produit sensiblement incolore, fondant à 72-73°.

L'éther bromhydrique est encore plus altérable que l'éther chlorhydrique.

Dosage du brome. — Subst., 0gr6308 et 0gr,6232; AgBr, 0gr,3369 et 0gr,3314; Br 0/0, 22.7 et 22.6. — Calculé pour : Br 0/0, 23.03.

Action du brome. — On a opéré en solution dans le chloroforme à — 10°. Le brome s'absorbe. Si on laisse la température s'élever jusque vers — 5°, il y a aussitôt mise en liberté d'acide bromhydrique, et le dégagement du gaz augmente si on laisse monter encore la température. Un titrage de l'acide a montré qu'il s'en était formé environ 1 mol. pour 2 at. de brome mis en œuvre.

Comme produit de la réaction, on a obtenu une huile visqueuse jaune clair, qui a refusé de cristalliser.

Corps jaune.

Préparation. — Nous avons indiqué plus haut que ce corps avait été obtenu par nous en chauffant soit le carbinol avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, soit le carbinol avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, soit l'éther chlorhydrique du carbinol avec de l'alcool.

Les deux premières méthodes se rapprochent beaucoup de celles qui avaient déjà été communiquées, nous ne les décrirons pas ici. Quant à la troisième, qui nous est personnelle, nous l'avons décrite ci-dessus à propos de l'action de l'alcool éthylique sur l'éther chlorhydrique du phényléthinyl-diphénylcarbinol.

Action du brome. — Dans quelques conditions que nous ayons opéré, nous n'avons pas réussi à obtenir le produit d'addition pur et simple de 2 at. de brome, comme l'exigerait la formule de constitution de la cétone éthylénique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$. Nous avons toujours observé un dégagement d'acide bromhydrique, dans la proportion d'environ 1 mol. de HBr pour 2 at. de brome mis en œuvre, comme s'il s'agissait d'un corps saturé.

Une opération en solution chloroformique, conduite à la lumière solaire, nous a donné un corps blanc, cristallisant en tablettes losangiques, et fondant à 130-131°.

Analyse. — Subst., 0gr,5651 et 0gr,5942; AgBr, 0,2902 et 0,3044; Br0/0, 21.8 et 21.7. — Calculé pour 1 Br substitué : Br 0/0, 22.02.

En opérant, au contraire, à la lumière diffuse, nous avons obtenu un mélange de cristaux blancs, prismatiques, d'où nous avons pu retirer un corps fondant à 183-184° avec décomposition (bloc Maquenne), et un autre produit, beaucoup plus soluble, que nous n'avons pas réussi à purifier complètement (F. 90-96°).

Analyse du corps fondant à 183-184°. — Subst., 0gr,4900 et 0gr,5071; AgBr, 0gr,2450 et 0gr,2534; Br 0/0, 21.27 et 21.26.

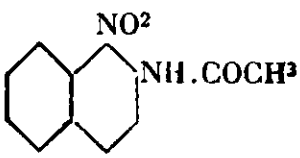
(Paris, Collège de France, laboratoire de recherches de Chimie organique.)

N° 81. — Sur la nitration de l'acéto-β-naphtalide (1), par V. VESELÝ et M. JAKEŠ.

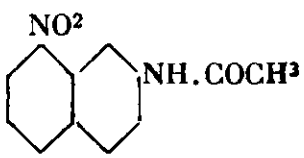
(23.5.1923.)

La nitration de l'acéto-β-naphtalide fut exécutée, pour la première fois, par P. Jacobson (2), en solution dans l'acide acétique. Cet auteur n'avait isolé du produit de la réaction que la nitro-1-acéto-naphtalide-2 (I). Plus tard, Heilpern et Spielfogel (3) constatèrent qu'il se forme, dans cette réaction, en même temps une faible proportion de nitro-8-acétamino-2-naphtalène (II), tandis que Friedlaender et Littner (4) émirent l'opinion qu'il se produit aussi l'isomère 5.2, sans toutefois avoir prouvé cette supposition par une expérience.

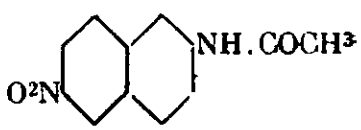
Occupés de la nitration de l'acétamino-2-naphtalène, nous nous sommes en vain efforcés à isoler du produit de cette réaction, à côté des dérivés 1, 2 et 8, 2, l'isomère 5, 2. Nous avons eu, par contre, l'avantage d'y trouver une proportion considérable d'une autre nitro-acétonaphtalide, inconnue jusqu'ici (III).



(I).



(II).



(III).

Afin d'établir la constitution de ce nouveau corps, nous l'avons réduit, après saponification, en diamino-naphtalène dont le point de fusion est voisin de celui du diamino-2.6-naphtalène. Mais,

(1) Une partie de ce mémoire a été présentée le 10 octobre 1922 à la Ceská Akademie pro vedy, umení a slovesnost à Prague.

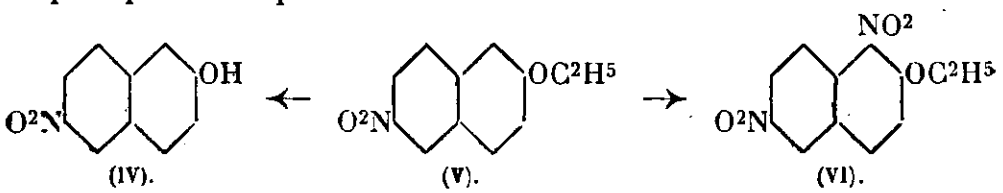
(2) *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 805.

(3) *Mitteil. des technol. Gew.-Mus. Wien* (2), 1898, t. 8, p. 316.

(4) *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 330.

comme notre diamine est fusible à 222°, tandis que le diamino-2. 6-naphtalène, préparé par Lange (1), fond à 216-218°, nous avons transformé le produit de réduction en dichloro-naphtalène fondant à 135°, c'est-à-dire, exactement au même point que le dichloro-2. 6-naphtalène pur.

Du reste, nous avons pu confirmer la position du groupe nitro dans la nouvelle nitro-naphtylamine d'une autre manière encore : Lorsqu'on y remplace le groupe amino par l'oxhydryle, on obtient un nitro-naphtol fusible à 158° et identique au nitro-naphtol préparé par Gaess (2), par saponification de l'éther-oxyde correspondant (V). Gaess n'a pas réussi à résoudre, si la position du NO^2, dans cet éther-oxyde éthylé (F. 114°), se trouve en 6 ou 7, et cette question n'a été éclaircie que plus tard par Kehrmann et Matis (3). Ces auteurs purent constater que, dans l'éther-oxyde éthylique du dinitro-naphtol-2 (VI), fondant à 144° et obtenu par Gaess (4) dans la nitration de son éther-oxyde mononitré F. 114°, les groupes nitro occupent les positions 1 et 6. Il en résulte que le nitro-naphtol fusible à 158°, étant différent du nitro-1-naphtol-2, ne peut posséder que la constitution IV :



(IV). (V). (VI).

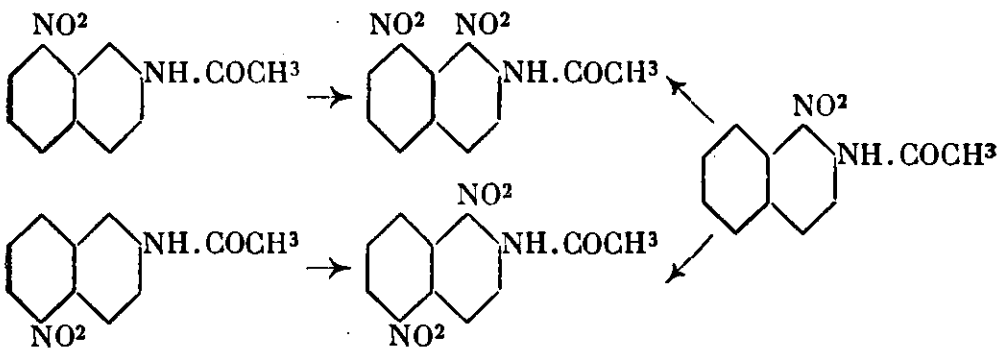
D'autre part, par remplacement du groupe aminogène, dans la nouvelle nitro-naphtylamine, par le groupe nitrogène, d'après la méthode de Veselý et Dvořák (5), nous sommes arrivés au dinitro-2.6-naphtalène fusible à 268°.

Quant à la dinitration de l'acéto-β-naphtalide, on ne trouve sous ce rapport que les données de Maschke (6). Cet auteur a obtenu, par l'introduction de l'acétonaphtalide dans l'acide nitrique fumant, deux dérivés dinitrés dont l'un, insoluble dans l'alcool, fond à 235°, l'autre, soluble dans ce dissolvant, à 185°. On ne trouve, dans ce mémoire, aucune remarque ni sur la saponification ni sur la constitution de ces deux corps.

(1) *Chem. Zeit.*, 1888, t. **12**, p. 856.
(2) *J. f. prakt. Chem.* (2), 1892, t. **45**, p. 616.
(3) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2418; Davis, *Chem. News*, 1896, t. **74**, p. 302.
(4) *J. f. prakt. Chem.* (2), 1891, t. **43**, p. 37.
(5) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 421.
(6) « Ein Beitrag zur Kenntnis des β-naphtylamins. » Dissertation de l'Univ. de Berlin, 1886.

Après avoir répété les expériences de Maschke, nous avons pu constater que la substance insoluble et fusible à 235° représente la dinitro-1.8-acétonaphtalide-2, tandis que l'autre corps, fondant à 185°, est le mélange eutectique de la dinitro-1.8 et de la dinitro-1.5-acétonaphtalide-2, dont la dernière fond à 200-201°.

La constitution de ces deux corps ressort de leur formation à partir des mononitrodérivés correspondants. Le schéma suivant fait saisir les relations de ces corps :



Partie expérimentale.

I

En procédant, dans la nitration de l'acétamino-2-naphtalène, d'après Liebermann et Jacobson (1) et Heilpern et Spielfogel (3), nous avons trouvé, contrairement aux indications de ces auteurs, qu'il faut éviter de laisser cristalliser les produits de la nitration pendant un temps prolongé, car on obtient ainsi un mélange de nos trois isomères, dont la séparation devient très pénible. Voici le mode opératoire que nous trouvons le plus avantageux :

30 gr. d'acéto-β-naphtalide sont dissous au bain-marie dans 40 gr. d'acide acétique anhydre ; en agitant la solution pendant le refroidissement, elle s'épaissit en une masse très finement cristallisée que l'on additionne, goutte à goutte, de 20 gr. d'acide nitrique à 65 0/0. La température doit être maintenue entre 25 et 30°. La masse devient d'abord presque liquide, puis, après l'addition de la moitié, environ, d'acide, elle s'épaissit, pour redevenir finalement liquide. En retirant le vase de la glace, on laisse la température s'élever, pour que tout entre en solution, et on amorce la solution rouge brunâtre avec de la nitro-1-acétonaphtalide-2 pure (2). Au bout de quelques minutes, la solution se

(1) *Lieb. Ann.*, 1882, t **211**, p. 44.

(2) Il faut bien se garder de se servir, pour l'amorçage, d'une nitro-1-acétonaphtalide-2 brute, contenant les autres isomères, car, en ce cas, il se

transforme en une masse cristalline ; après une demi-heure, on sépare les cristaux par filtration à la trompe et on les lave d'abord avec de l'acide acétique à 50 0/0, puis avec de l'éther. La substance ainsi obtenue fond à 117-119°; elle représente la nitro-1-acétonaphtalide-2 brute que l'on obtient, par cristallisation dans l'alcool, à l'état de pureté, fondant à 126°.

Les eaux-mères, provenant de la nitration, continuent à abandonner, pendant quelques jours, des quantités considérables de cristaux contenant, à côté de la nitro-1-acétonaphtalide-2, les isomères 8.2 et 6.2. En séparant successivement ces cristaux, nous avons obtenu, en tout, les portions suivantes :

I. F. 117-119°, contenant presque exclusivement l'isomère 1,2. Rendement 15 gr.

II. F. 138-145° et III. F. 144-145°, représentant un mélange de poids à peu près égaux des trois isomères. Rendement 15-18 gr.

IV. F. 121-123°, renfermant surtout le dérivé 1,2. Rendement 1-2 gr.

La nitration fournit donc à peu près 60 0/0 de l'isomère 1,2 et 15 0/0 pour chacun des isomères 2, 6 et 2, 8.

Les produits bruts renferment toujours des traces d'un corps s'altérant à la lumière solaire, car ils se colorent en rouge, jusqu'en brun. Ce phénomène est dû probablement à la présence du naphtalène-diazooxyde-2.1, ou plutôt, d'un de ses dérivés nitrés.

Séparation de la nitro-1-acétonaphtalide-2 de ses isomères. — Cette séparation peut être réalisée par les voies suivantes :

1° On cristallise le mélange des trois isomères, fondant à 138-155° environ, dans le xylène bouillant, dans lequel les dérivés 2.6 et 2.8 sont peu solubles, en ayant soin de filtrer le produit déposé peu de temps après le refroidissement. On obtient ainsi des cristaux fondant ordinairement vers 170°, c'est-à-dire, au point de fusion du mélange eutectique des nitro-acétonaphtalides 2.6 et 2.8.

2° Si, par contre, dans un mélange de ces trois isomères, l'isomère 1.2 est en proportion trop prédominante, la séparation, par cristallisation dans le xylène ou dans le benzène, devient bien difficile. En ce cas, nous recommandons de cristalliser le mélange d'abord dans l'alcool et de séparer les cristaux déposés peu de temps après le refroidissement, c'est-à-dire, quand la solution n'a abandonné que le dérivé 1.2. Les eaux-mères renferment ensuite

dépose un mélange des trois isomères. On le reconnaît facilement aux limites assez larges de la température de fusion. La fusion commence au-dessous de 113° et finit au-dessus de 120°.

un mélange des trois isomères, parmi lesquels les dérivés 2.6 et 2.8 prédominent, et qu'on sépare d'après 1°.

3° On saponifie le mélange des trois nitro-acétamino-naphtalènes au moyen de l'acide sulfurique étendu. La nitro-1-acétamino-2-naphtalène dont les propriétés basiques sont très faibles, ne s'unit pas à l'acide, de sorte qu'elle se dépose de la solution à chaud, tandis que le filtrat abandonne, par refroidissement, les sulfates des isomères 2.6 et 2.8 à l'état cristallin. Mais, cette opération ne convient pas pour la préparation du nitro-1-acétamino-2-naphtalène qui, chauffé avec de l'acide sulfurique, se décompose assez vite, avec formation des matières goudronneuses.

4° En se servant, pour la saponification, d'une quantité insuffisante de potasse alcoolique, les nitro-acétonaphtalides 2.6 et 2.8, difficilement saponifiables, se déposent, par refroidissement, inaltérées, tandis que la solution renferme la nitro-1-naphtylamine-2.

Séparation des isomères 2.6 et 2.8. — Comme la solubilité de ces deux nitro-acétonaphtalides est, dans les divers dissolvants organiques, très rapprochée, leur séparation, au moyen de la cristallisation fractionnée, exige beaucoup de précautions. Elle réussit cependant, en procédant de la façon suivante :

On dissout le mélange dans l'alcool chaud, on décolore la solution avec du noir animal, on la filtre et on chauffe le filtrat de nouveau, afin que les cristaux déposés rentrent complètement en solution. L'orifice du balon, renfermant la solution, est alors fermé avec de l'ouate, car il faut éviter toute infection par des germes contenus dans l'air. En procédant ainsi, on observe ordinairement que la solution n'abandonne qu'un seul isomère que l'on sépare tout de suite par filtration. Si la substance déposée fond au-dessus de 200° elle représente la nitro-6-acétonaphtalide-2 (F. 224°), si le point de fusion est voisin de 190°, il s'agit de l'isomère 2.8 (F. 198°), si, enfin, il est de 170°, il s'est déposé le mélange eutectique et la séparation doit être répétée.

Après avoir enlevé l'un des isomères, les eaux-mères abandonnent l'autre isomère immédiatement après la filtration. Par recristallisation dans l'alcool, on réussit facilement à obtenir les deux corps à l'état de pureté.

La séparation de ces deux corps isomériques s'effectue, d'ailleurs, beaucoup plus facilement après leur saponification, la nitro-6-naphtylamine-2 étant bien moins soluble dans l'alcool que son isomère 2.8.

On dissout une partie de mélange dans 10 parties d'acide sulfufurique à 62,5 0/0 (1 vol.: 1 vol.), chauffé au bain-marie; on précipite la solution par un volume égal d'eau et on chauffe sur la flamme nue jusqu'à ce que tout rentre en solution. On étend ensuite de nouveau par un volume égal d'eau chaude et on sépare la solution bouillante, par filtration, d'une petite quantité de produits goudronneux. Le filtrat, coloré en rouge brunâtre, abandonne par refroidissement la totalité des sulfates d'amines en cristaux jaunes. On recueille les sulfates sur filtre et on les traite avec de l'ammoniaque. Les amines libres, colorées en rouge foncé, sont alors débarrassées de la solution aqueuse et lavées par de l'eau. Par cristallisation dans l'alcool, additionné de quelques gouttes d'ammoniaque alcoolique, on obtient des cristaux rouge clair de la *nitro-6-naphtylamine-2* presque pure, fondant à 201-202°. Les eaux-mères abandonnent, après concentration, la nitro-8-naphtylamine-2, mais qui est accompagnée d'une faible quantité de son isomère 2.6. Pour arriver à la nitro-8-naphtylamine-2, on soumet le mélange à une nouvelle acétylation. Par cristallisation du produit acétylé dans l'alcool, on obtient la *nitro-8-acétamino-2-naphtaline* pure et fusible à 198°. Par saponification du produit resté dans les eaux-mères alcooliques, on réussit à isoler encore une faible proportion de la nitro-6-naphtylamine-2.

La nitro-6-acétonaphtalide-2 présente des aiguilles feutrées de couleur jaune clair, fondant à 224°. Elle est assez facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique, moins soluble dans le xylène et le benzène, très peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide et dans l'éther.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^3N^2$: N 0/0, 12,15. Poids de substance, 0gr,1100; volume d'N, 11cc,65; T., 17°; P., 740 mm.; soit 12,0 0/0.

La nitro-6-naphtylamine-2 forme, cristallisée dans l'alcool, des écailles orangé clair, à l'éclat métallique, fusible à 203°. Le produit brut est plus foncé, rouge, brunâtre, quelquefois même noir.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^8O^2N^2$: N 0/0, 14,89. Poids de substance, 0gr,1912; volume d'N, 24cc,75; T., 13°; P., 738 mm.; soit 14,83 0/0.

En préparant cette amine, nous avons observé qu'elle forme avec l'acide sulfurique trois sulfates, présentant des aspects bien différents.

1° Le *sulfate normal* $(NO^2.C^{10}H^6NH^2)^2.H^2SO^4$ présente sous le microscope de longues aiguilles minces. On l'obtient en chauffant l'amine avec un excès d'acide sulfurique dilué à 5 0/0.

2° Le *sulfate acide* $NO^2.C^{10}H^6NH^2.H^2SO^4$ prend naissance par l'addition de l'acide sulfurique à 30-60 0/0 à l'amine. Il forme d'abord une masse blanche ou légèrement jaunâtre qui ne montre, même sous le microscope, aucune structure cristalline. Mais, en peu de temps ou immédiatement après l'amorçage, il se transforme en très longues aiguilles incolores ou grisâtres qui apparaissent, sous le microscope, sous la forme de longues colonnes taillées en biseau.

Le diamino-2.6-naphtalène. — 0gr,7 de nitro-6-naphtylamine-2 ont été additionnés d'un excès d'acide chlorhydrique et de 2 gr. d'étain et chauffés au bain-marie. La réduction terminée, on recueille, après refroidissement, le chlorhydrate de la diamine sur filtre, et on le débarrasse des sels d'étain en le dissolvant dans de l'eau chaude et en le précipitant au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Recristallisé dans l'eau, le *chlorhydrate de diamino-2.6-naphtalène* présente des fines écailles blanches allongées. La base, mise en liberté par l'addition de l'ammoniaque et cristallisée dans l'eau, forme des lamelles incolores qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 222°, en prenant en même temps une teinte foncée. La solution aqueuse possède une forte fluorescence bleue.

Le dichloro-2.6-naphtalène a été préparé, à partir de la diamine, par diazotation et par décomposition du chlorure de diazonium au moyen du cuivre moléculaire, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Le dichloro-naphtalène, purifié par l'entraînement à vapeur d'eau et cristallisé ensuite dans l'alcool, fond à 135°, c'est-à-dire, au point déterminé, pour ce corps, par Cleve (1) et par Tilden et Armstrong (2).

Le sulfate de nitro-6-naphtalène-diazonium-2. On dissout la nitro-6-naphtylamine-2 dans 10 parties d'acide sulfurique à 20 0/0; le sulfate d'amine forme, après refroidissement, une masse cristalline qui, par addition de nitrite de soude, se dissout intégralement. Mais, en même temps, on observe que le sulfate de diazonium, étant peu soluble, commence à se déposer. Comme ce sel est très stable, même à chaud, dans la liqueur fortement acide, il est préférable d'exécuter la diazotation à la température ordinaire; pour réaliser la décomposition du sel diazoïque, on doit porter la liqueur presque à l'ébullition. Cependant, lorsqu'on dissout le sel dans un excès d'eau non acidulée, la solution ne

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), 1876, t. 26, p. 245.
(2) *Chem. News*, 1888, t. 58, p. 295.

tarde pas à abandonner des fins flocons rouges dont la quantité s'accroît encore pendant quelques semaines. Ce phénomène est dû probablement à la copulation du sel diazoïque et du nitro-naphtol avec formation d'un composé oxy-azoïque.

Le nitro-6-naphtol-2. — Nous avons préparé ce corps en chauffant le sulfate de nitro-6-naphtalène-diazonium-2, additionné d'un excès d'acide sulfurique à 20 0/0 et d'une petite quantité d'urée. Le dégagement d'azote ne commence que vers la température d'ébullition; il est accompagné de la formation d'une faible proportion du corps oxy-azoïque (?), mentionné précédemment. La réaction terminée, on filtre à chaud; le nitro-naphtol se prend alors sous la forme d'aiguilles jaunes qui, recristallisées dans l'eau, fondent à 158°.

La substance est très facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique anhydre et le benzène bouillant. Dissoute dans les lessives ou dans l'ammoniaque, elle forme une solution rouge orangeâtre, d'où le nitro-naphtol peut être précipité par addition d'un acide.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^7O^3N$: N 0/0, 7,4. Poids de substance, $0^{gr},1553$; volume d'N, $10^{cc}65$; T., 17°; P., 736 mm.; soit 7,7 0/0.

Le dinitro-2.6-naphtalène. — On diazote $2^{gr},25$ de nitro-6-naphtylamine-2 dans 25 g. d'acide sulfurique à 30 0/0 et on verse la liqueur sur 5 gr. de cuivre en poudre et 30 ccm. d'une solution aqueuse de $NaNO^2$ à 25 0/0. Le produit de la réaction, recueilli sur le filtre, est alors lavé avec de l'eau, séché et épuisé deux fois au benzène bouillant. La solution benzénique, purifiée avec du noir animal, est ensuite évaporée à siccité; le résidu, recristallisé dans l'acide acétique anhydre, fournit $0^{gr},2$ de corps dinitré pur, fondant à 268°. Il forme des écailles rougeâtres, irrégulièrement dentelées, très peu solubles dans l'alcool chaud, plus facilement solubles dans le benzène et dans l'acide acétique anhydre.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4N^2$: N 0/0, 12,84. Poids de substance, $0^{gr},1547$; volume d'N, $17^{cc},5$; T. 14°,5; P., $747^{mm},5$; soit 13,08 0/0.

II

Nitration de la nitro-8-acétonaphtalide-2. — La nitro-acétonaphtalide finement pulvérisée est introduite, par petites portions, dans 4 parties d'acide nitrique anhydre agité et refroidi par l'eau. On laisse reposer la solution qui, déjà pendant la nitration, commence

à abondauner des cristaux. Après un repos de 30 minutes, on sépare le produit déposé par filtration sur l'amiante (en se servant d'un creuset de Gooch), et on le lave d'abord avec de l'acide nitrique à 65 0/0 et puis avec de l'eau. Par cristallisation dans l'acide acétique, on obtient la *dinitro-1.8-acétonaphtalide-2* en cristaux jaunes, fondant à 235° avec décomposition partielle.

Par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on arrive à la *dinitro-1.8-naphtylamine-2* qui forme, cristallisée dans l'alcool, soit des aiguilles fines, jaunâtres, soit des écailles quadrangulaires orangées. Les deux formes fondent, malgré leur diversité, à la même température de 220-221°. Ce corps a été déjà préparé par Gaess (1) qui trouva la température de fusion à 223°.

Nitration de la nitro-5-acétonaphtalide-2. — La nitration a été effectuée de la manière décrite précédemment. L'acide nitrique laisse déposer des cristaux qui, recristallisés dans l'acide acétique, présentent des aiguilles jaunes, feutrées, de la *dinitro-1.5-acétonaphtalide-2*, fondant à 200-201°. Le corps se dissout moins facilement dans l'alcool et dans le benzène.

Saponifié au moyen de l'acide chlorhydrique étendu par de l'alcool (1 : 5), le corps acétylé fournit de la *dinitro-1.5-naphtylamine-2*, inconnue jusqu'ici. Elle se présente sous la forme de cristaux jaunes, fusibles à 191°, peu soluble dans l'alcool.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^7O^4N^3$: N 0/0, 18,0. Poids de substance, 0gr,1423; volume d'N, 23cc,3; T., 18°; P., 730 mm.; soit 18,1 0/0.

Nitration de la nitro-1-acétonaphtalide-2. — Nous avons, tout d'abord, essayé d'effectuer cette opération *en solution acétique*, en procédant selon les indications de Meldola (2) employées dans la préparation de la dinitro-2.4-acétonaphtalide-1. Mais, au lieu du dérivé dinitré de l'acétonaphtalide-2, on obtient (3), en ce cas, principalement une substance presque insoluble dans l'alcool qui, cristallisée dans l'acétone, forme de fines aiguilles brillantes, de couleur jaune verdâtre, brunissant à la lumière solaire. Elle se décompose à 165-170° avec explosion et dégage, chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, de l'azote. Les propriétés de ce corps laissent supposer qu'il représente le dérivé nitré d'un naphtalène-diazooxyde.

(1) *J. f. prakt. Chem.* (2), 1891, t. 43, p. 33.
(2) *Proc. chem. Soc.*, 1893, p. 7.
(3) Préparé par M. Joseph CHALOUPKA.

Dans la nitration de la nitro-1-acétonaphtalide-2 au moyen de l'*acide nitrique anhydre*, nous avons procédé de la façon décrite ci-dessus pour les isomères 8, 2 et 5, 2. Nous avons obtenu, par cette voie, une substance blanche grisâtre qui jaunissait à 200° et fondait à 236°. Mélangée avec de la dinitro-1.8-acétonaphtalide-2, préparée par nitration du dérivé 8.2, elle fond au même point, ce qui prouve l'identité de ces deux corps.

Dans l'introduction à ce mémoire, nous avons signalé que Maschke réussit à isoler, dans la nitration de la β-acétonaphtalide, outre la dinitro-1.8-acétonaphtalide-2 dont nous venons d'établir la constitution, un deuxième corps dinitré, fusible à 185°. Il fallait donc chercher ce corps dans les eaux-mères de la nitration. Voici comment nous avons procédé pour arriver à ce but : Les eaux-mères abandonnent, par addition d'eau, une masse jaune brunâtre dont l'épuration est fort pénible. En la dissolvant dans l'alcool bouillant, on obtient, à côté d'un goudron noir, une solution foncée qui laisse déposer, après quelque temps, une substance vert jaunâtre, fusible vers 160° et fournissant, par cristallisations successives dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, la substance de Maschke, fondant à 185°.

Mais, la nitration de la nitro-1-acétonaphtalide-2 réussit bien plus facilement en présence de l'*acide sulfurique* : On dissout la nitro-acétonaphtalide dans l'acide sulfurique concentré et on laisse couler, dans la solution refroidie à 5°, une molécule d'acide nitrique anhydre dissous dans l'acide sulfurique. Le produit de réaction est ensuite précipité par l'eau et épuisé par l'alcool bouillant, et le résidu est cristallisé dans l'acide acétique, avec décoloration au noir animal. Il fond à 236° et représente, en conséquence, la *dinitro-1.8-acétonaphtalide-2*.

L'alcool qui a servi pour le lavage du produit brut, fournit, après décoloration, l'autre corps de Maschke, fusible à 185°. On n'a pas réussi, même par deux cristallisations consécutives de cette substance dans l'acide acétique, à élever son point de fusion plus haut qu'à 186-188°. Toutefois, nous avons pu nous convaincre qu'il suffit d'une cristallisation dans l'acétone, pour arriver à deux corps formant des cristaux différents et que l'on peut séparer mécaniquement par la pince. L'un d'eux, fusible à 235°, est identique à la dinitro-1.8-acétonaphtalide-2, tandis que l'autre, prédominant, forme des cristaux légèrement jaunâtres et fond, après une nouvelle recristallisation dans l'acide acétique, à 200°. Comme le produit de la nitration de la nitro-5-acétonaphtalide-2 fond au même point, nous avons déterminé le point de fusion du

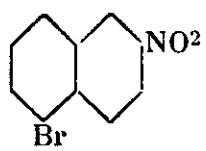
mélange de ces deux substances et nous avons pu nous persuader qu'il ne manifeste aucune dépression et que, par conséquent, les deux corps sont identiques.

Laboratoire de chimie organique,
École polytechnique tchèque de Brno (Tchécoslovaquie).

N° 82. — Sur quelques réactions de substitution du β-nitronaphtalène (1); par V. VESELÝ et M. JAKEŠ.

(23.5.1923.)

Occupés de l'étude des règles de substitution dans la série naphtalenique, et dont nous communiquons les résultats dans le mémoire suivant, nous avons remarqué que les réactions relatives aux substitutions du β-nitronaphtalène n'ont pas encore été suffisamment étudiées. On ne connaît à ce sujet que la sulfonation, décrite par Kappeler (2) et la bromuration, étudiée par v. Braun, Hahn et Seemann (3). En ce qui concerne la constitution du produit obtenu par la bromuration du β-nitronaphtalène, ces auteurs n'ont réussi qu'à constater que l'atome de brome occupe la position α dans l'autre noyau phénylique du naphtalène, sans toutefois décider s'il est en 5 ou en 8. Comme nos règles de substitution dans le noyau naphtalénique permettaient de supposer que le brome se met, en ce cas, en 5, nous avons remplacé, dans la nitro-2-naphtylamine-5 (4), le groupe aminogène par le brome. Nous avons pu, en effet, nous convaincre que le produit de la réaction est identique à celui qu'on obtient par la bromuration directe du β-nitronaphtalène. Ce corps représente, en conséquence, le nitro-2-bromo-5 naphtalène :



Quant à la nitration du β-nitronaphtalène, elle n'a pas été effectuée jusqu'ici. Son étude est d'autant plus difficile qu'elle fournit, comme nous l'avons trouvé, un mélange des dinitronaphtalène 1.6 (= 2.5) et 1.7 (= 2.8), c'est-à-dire de deux iso-

(1) Ce mémoire a été présenté le 28 novembre 1922 à la « Ceská Akademie pro vedy, umení a slovesnost » à Prague.
(2) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 633.
(3) *D ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1697.
(4) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 329

mères, dont le point de fusion et la solubilité sont très rapprochés. Ayant à notre disposition les deux corps dinitrés, préparés à partir des nitronaphtylamines correspondantes, nous avons pu comparer leurs propriétés d'une manière plus approfondie, et c'est ainsi que nous avons réussi à isoler ces deux dinitronaphtalènes du produit de la nitration du β-nitronaphtalène.

Préparation du nitro-2-bromo-5-naphtalène. — La bromuration du β-nitronaphtalène a été exécutée, dans notre laboratoire, déjà il y a deux ans, par M. J. Voda, et cela de la manière décrite plus tard par v. Braun, Hahn et Seemann (3). On arrive ainsi à un seul nitrobromonaphtalène fondant à 131° et qui est identique à celui obtenu par substitution du brome au groupe aminogène dans la nitro-2-naphtylamine-5. Voici le mode opératoire :

On chauffe 0gr,25 de nitro-2-naphtylamine-5 (4), additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique à 15 0/0; le sulfate d'amine n'entre pas complètement en solution; après diazotation, on verse la solution sur du bromure de cuivre; le dégagement d'azote ne se produit qu'à chaud. La réaction terminée, on sépare la substance solide par filtration à la trompe, on la lave avec de l'eau, et on l'épuise à l'alcool bouillant. La solution alcoolique laisse déposer, après refroidissement, des cristaux que l'on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique chaud et, ensuite, avec de la lessive bouillante. Par recristallisation dans l'alcool, avec addition de noir animal, on obtient des cristaux jaune orangeâtre fondant à 130°,5.

Afin de prouver l'identité de ce nitrobromonaphtalène avec celui obtenu par la bromuration du β-nitronaphtalène, nous avons déterminé le point de fusion du mélange des deux corps, et nous avons pu nous assurer qu'il fond également à 130-131°.

Nitration du β-nitronaphtalène. — Tout d'abord, nous avons essayé d'effectuer cette opération en solution dans l'acide sulfurique, mais nous nous sommes bientôt persuadés que cette façon d'opérer ne se prête pas à la préparation des dérivés dinitrés, car il se forme, en même temps que les dinitronaphtalènes, une quantité considérable de trinitro-1.3.8-naphtalène, et à la fois une part du produit initial subit la sulfonation. Par addition de l'eau au produit de la nitration, les acides sulfoniques entrent en solution. Les corps polynitrés, formant une masse cristalline jaune, sont débarrassés du β-nitronaphtalène non transformé par entraînement à la vapeur d'eau. En reprenant le résidu dans l'alcool chaud, les dinitronaphtalènes entrent en solution, tandis que le reste, très peu soluble dans l'alcool, forme, recristallisé dans l'acétone, des cristaux incolores, fusibles à 215-216°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^5O^6N^3$: N, 0/0 15,95. — Poids de substance, 0gr,1426; volume d'N, 20cc,2; T., 16°,5; P., 730mm,5; soit 15,8 0/0.

Le résultat du dosage d'azote nous a confirmé que le corps représente un trinitronaphtalène. Comme son point de fusion s'approche de celui du trinitro-1.3.8-naphtalène, fondant d'après Friedlaender (1) à 218°, nous avons préparé, en même temps, ce corps selon les données de Aguiar (2), par nitration du dinitro-1.8-naphtalène, et nous avons pu nous convaincre que le mélange de ces deux trinitronaphtalènes fond à la même température, c'est-à-dire que les deux corps représentent le trinitro-1.3.8-naphtalène.

La nitration du β-nitronaphtalène en solution dans l'*acide acétique* anhydre est bien plus favorable à la formation des dérivés dinitrés.

On dissout 1 p. de β-nitronaphtalène dans 3-5 p. d'acide acétique anhydre bouillant, et on ajoute à la solution tiède, avant que le nitronaphtalène commence à se déposer, la quantité calculée d'un mélange, renfermant 1 p. d'acide azotique anhydre [$d = 1.525$ *g*/cc.] sur 2 p. d'acide sulfurique à 100 0/0 [monohydrate]; on chauffe le mélange pendant 15 minutes dans un bain-marie bouillant. Les dinitronaphtalènes se déposent, après refroidissement, en cristaux que l'on sépare par filtration à la trompe; cristallisé dans l'alcool, le mélange fond à 124-136°. Par recristallisation dans l'acétone, on réussit à isoler un peu de dinitro-2.5-naphtalène. Les eaux-mères contiennent le mélange eutectique des isomères 2.5 et 2.8 fusible, après une nouvelle recristallisation soit dans l'alcool, soit dans le benzène, à 126-127°. Il forme de fines aiguilles, facilement solubles dans l'acétone, l'acide acétique et le benzène, moins solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther et l'eau bouillante.

Après avoir en vain cherché un dissolvant organique pour séparer les deux dinitronaphtalènes de leur mélange eutectique, nous avons réussi à réaliser cette séparation par cristallisation dans l'acide sulfurique concentré. Voici notre mode opératoire :

Le mélange eutectique finement broyé a été dissout à 60-80° dans 8 parties d'acide sulfurique. La solution abandonne, par refroidissement, des cristaux qui, filtrés sur l'amiante et recristallisés dans l'alcool, fondent à 157-159°; après une seconde cristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'élève à 160-161°,5. La substance

(1) *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2532.
(2) *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 905.

obtenue est d'une blancheur presque pure; mélangée avec du dinitro-2.5-naphtalène, préparé à partir de la nitro-5-naphtylamine-2 (1), elle fond au même point. Il s'ensuit qu'elle représente le même dinitronaphtalène-2.5.

Pour isoler le dinitro-2.8-naphtalène, nous avons étendu d'eau les eaux-mères provenant de la cristallisation dans l'acide sulfurique, et nous avons cristallisé le produit précipité d'abord une nouvelle fois dans cet acide, et ensuite dans l'alcool. Le corps ainsi obtenu, et fusible à 139-143°, se laisse complètement débarrasser de son isomère par recristallisation dans le benzène; il fond ensuite à 156°. Il est identique au dinitro-2.8-naphtalène, préparé à partir de la nitro-8-naphtylamine-2 (7), car le mélange de ces deux corps fond au même point.

(Laboratoire de chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque de Brno.)

N° 83. — Règles de substitution dans le noyau naphtalénique; par V. VESELÝ et M. JAKEŠ.

(23.5.1923.)

Les règles à l'aide desquelles on peut prévoir, avec une grande probabilité, la position des nouveaux atomes ou groupes substituants, en partant d'un dérivé monosubstitué du benzène, et que l'on connaît depuis Koerner, ont été très soigneusement étudiées particulièrement par Obermiller (2), Holleman (3) et Vorländer (*D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 263-324).

Après la première substitution qui, dans le noyau benzénique, donne un seul dérivé monosubstitué, l'orientation du second groupe est presque uniquement due à la nature du premier substituant, tandis que celle du substituant entrant ne joue qu'un rôle subordonné. On observe, qu'en partant d'un dérivé monosubstitué du benzène, les nouveaux substituants se mettent soit en ortho ou para, soit en méta. Il existe ainsi deux types bien distincts de monodérivés benzéniques :

I. Les *phénols*, leurs éthers-oxydes et éthers-sels, les *amines acylées*, les dérivés *monohalogénés*, *alcoylés*, etc., prédisposant à la substitution les positions *ortho* et *para*.

II. Les dérivés *nitrés*, les acides *sulfoniques* et leurs dérivés

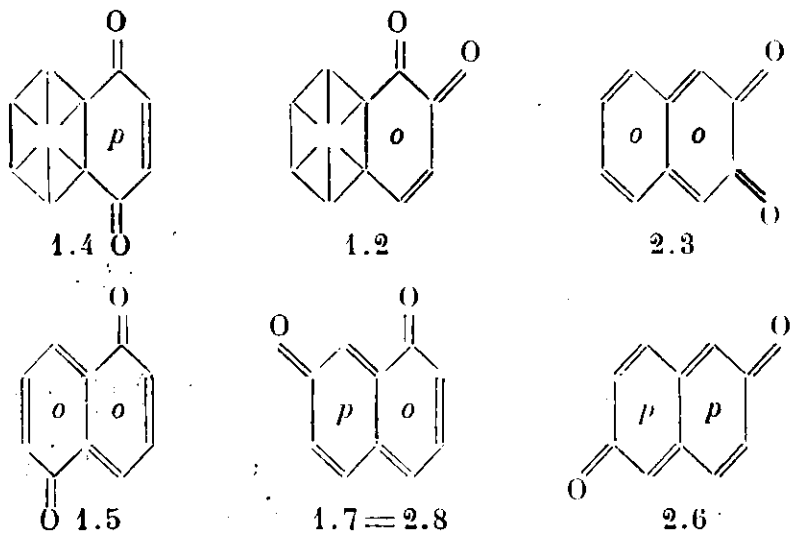
(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. 33, p. 324.
(2) Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, 1909.
(3) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern.

(chlorures, etc.), ainsi que les corps contenant le groupe *acide* -COOH, *aldéhyde* -COH et cétone =CO, et qui favorisent, au contraire, la positiou *méta*.

Les amines primaires non alcoylées ou alcoylées appartiennent plutôt au premier type, mais, dans la nitration, elles fournissent à côté de dérivés para aussi des dérivés méta.

Dans le noyau naphtalénique, par contre, ces réactions sont beaucoup plus complexes, car tout dérivé monosubstitué du naphtalène existe sous deux formes isomériques, c'est-à-dire, α ou β, tandis que les dérivés bisubstitués à substituants égaux sont déjà au nombre de 10 et ceux, dans lesquels les deux substituants sont différents, peuvent exister au nombre de 14.

L'expérience a démontré qu'il se forme, dans la monosubstitution directe, des dérivés α, à l'exception toutefois de la sulfonation qui, à température élevée, fournit de préférence l'acide β-sulfoné.



Quant à l'orientation des nouveaux substituants entrés dans le noyau du naphtalène, nous avons tâché de constater s'il existe ici une régularité analogue aux substitutions dans les monodérivés du benzène. Pour arriver à ce but, nous avons comparé les résultats des substitutions connus jusqu'ici, et qui sont indiqués dans le tableau ci-dessous, et nous avons trouvé, en effet, que l'on peut en déduire les règles suivantes :

Tout monodérivé du naphtalène peut être classé dans l'un des deux types suivants :

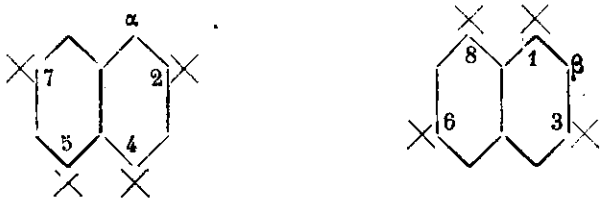
I. *Le premier type*, caractérisé par les mêmes substituants que le premier type de la série benzénique, donne, dans la plupart des cas, des naphtalènes bisubstitués, présentant une certaine analogie avec les bidérivés ortho et para du benzène, c'est-

à-dire, leurs substituants occupent l'un par l'autre la même position que les atomes d'oxygène dans les *quinones*. Nous appelons de tels bidérivés : *quinogènes*.

D'après Willstaetter et Parnas (1), il y a possibilité de 6 naphtoquinones de formules suivantes. (Voir les schémas ci-dessus.)

Parmi ces corps, les naphtoquinones 1.4 et 1.2, quinones stables, possèdent un noyau benzénique intact, aromatique. Elles diffèrent sensiblement des naphtoquinones 2.3, 1.5, 1.7 et 2.6, quinones instables, dans lesquelles les deux noyaux benzéniques participent à la formation de la structure quinonique (2). Ces dernières naphtoquinones correspondent, par leur instabilité, aux benzoquinones.

Lorsqu'un substituant se met en position quinogène, il peut choisir, soit à partir du monodérivé α, soit du β, l'une des quatre positions suivantes :



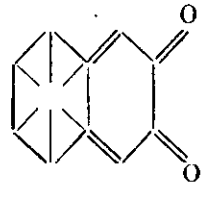
(Les positions quinogènes par rapport à α et β sont marquées par ╳).

Dans le tableau ci-dessous nous avons muni les réactions, qui ne suivent pas cette règle, du signe +, les réactions peu éclaircies ont reçu un point d'interrogation (?). Enfin, nous avons mis entre parenthèses les isomères qui ne se forment qu'en faible proportion.

L'examen du tableau montre que notre règle se laisse appliquer,

(1) *D ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1406.

(2) Nous ne pouvons nullement partager l'opinion de Zincke et Fries, *Lieb. Ann.*, 1904, t. **334**, p. 344, qui disent : « Si on acceptait pour le naphtalène la formule centrique, la formation de la naphtoquinone-2.3 devrait s'effectuer tout aussi facilement que celle de la naphtoquinone-1.2, car il n'existe aucune différence marquée entre les positions 1.2 et 2.3 ». S'il en était ainsi, on se verrait obligé de figurer la structure de la naphtoquinone-2.3 par le schéma :



présentant deux carbones pentavalents.

TABLEAU.

Point de départ.	Place où se fait la substitution		
	Halogénation.	Sulfonation.	Nitration.
Naphtol-1.	2—4 ? 2,4	2—4—7 2,4—2,7 2,4,7	2 2,4 2,4,5—2,4,7
Ethers-oxydes du naphtol-1.	4	4	(2)—4 2,4—4,5 2,4,5 ?
Acéto-naphtalide-1.	4 2,4	5 5,7	2—4 2,4
Naphtalènes-α-halogénés.	4—5—(2—7)	4—[5—7—6+] 4,7 2,4,7	4—5—(8+?) 4,5—4,8+ 2,4,5,7—2,4,5,8+
Méthyl-1-naphtalène.	4	—	4
Amino-1-naphtalène.	—	4—5—[6+] 2,5—4,7—4,6+—5,7 2,4,7—2,4,6+—2,5,7	(4)—5—8
Acide naphtalène-sulfonique-1.	5	5—6 3,6	(4)—5—8
Nitro-1-naphtalène.	5—8	5—(6—7)	5—8 2,5—3,5—4,5—3,8 3,6,8
Acide naphtoïque-1.	5—8 5,8	—	5—8 4,5 ?

TABLEAU (suite).

Point de départ.	Place où se fait la substitution		
	Halogénation.	Sulfonation.	Nitration.
Naphtol-2.	1 1,6	1 — 6 — 8 3,6 — 6,8 3,6,8	1 1,6
Ethers-oxydes du naphtol-2.	1 — 6 1,6	1 — 6 — 8	1 — (6 — 8) 1,6 — 1,8 1,6,8?
Acéto-naphtalide-2.	1 1,6	—	1 — 6 — 8 1,5 + — 1,8
Naphtalènes-β-halogénés.	8	6,8 6,8 — (1,6 +)	1? — 8 1,6? — 1,8 1,6,8?
Méthyl-2-naphtalène.	1	—	1 1,8?
Amino-2-naphtalène.	(Br :) 1 1,6 1,3,6 / (Cl :) 5,8	5 — 8 — [6 — 7] 5,7 — 1,5 — 6,8 1,5,7 — 3,6,8	5 — 8
Acide naphtalène-sulfonique-2.	5 — 8 5,8	5 — 6 — 7 5,7 — 4,6 4,6,8	(4?) — 5 — 8
Nitro-2-naphtalène.	5	5 — 8	5 — 8 4,5
Acide naphtoïque-2.	—	—	5?

dans la plupart des cas, non seulement à l'orientation du second substituant, mais encore à celle des substituants suivants.

Quant aux quantités relatives des dérivés formés, on obtient, dans cette famille, en premier lieu des naphtalènes bisubstitués en 1.2 et 1.4, c'est-à-dire en positions correspondant aux *quinones stables*. Les autres bidérivés ne s'obtiennent qu'en faible proportion, et on observe, notamment en partant des monodérivés β, que ces dérivés bisubstitués, correspondant aux quinones instables, se forment avec une facilité inégale : Les dérivés 2.3 s'obtiennent beaucoup plus rarement que les dérivés 2.6 et 2.8 (on ne rencontre les premiers que dans la bisulfonation du β-naphtol et dans la tribromuration de la β-naphtylamine). On peut expliquer ce phénomène par une stabilité plus accentuée des paraquinones par rapport aux orthoquinones. La naphtoquinone-2.6, possédant dans les deux noyaux une structure paraquinonique, peut être envisagée comme la plus stable de ces 4 quinones instables ; c'est pour cela, peut-être, qu'on a réussi à la préparer. La naphtoquinone 1.7 (= 2.8), par contre, dans laquelle on suppose pour l'un des noyaux une structure paraquinonique et pour l'autre une structure orthoquinonique ; et, à plus forte raison, les isomères 2.3 et 1.5, où il n'y a possibilité, dans les deux noyaux, que de structure orthoquinonique, paraissent relativement moins stables.

L'aptitude à diriger les divers groupes dans une certaine position n'est pas égale pour tous les monodérivés du naphtalène ; elle diminue, de même que dans la série du benzène, dans l'ordre des substituants cités dans le tableau, Quoique, par exemple, les naphtols et leurs éthers-oxydes suivent parfaitement la règle décrite, les autres dérivés montrent une tendance toujours plus marquée à favoriser la position α, comme c'est le cas dans la première substitution du naphtalène lui-même. Cette tendance se manifeste par la formation soit des dérivés correspondant aux quinones instables, soit enlin des dérivés non quinogènes.

On observe ce fait dans la chloruration de l'α-chloro-naphtalène ; le produit principal est formé par les dichloro-naphtalènes 1.4 et 1.5, c'est-à-dire, par des dérivés quinogènes α.α, tandis que les autres isomères quinogènes (1.2 et 1.7) ne se forment qu'en faible proportion (1).

Montrons encore comment se comportent les acétonaphtalides lors de la nitration. En présence d'acide acétique anhydre, elles manifestent l'orientation tout aussi régulière que les naphtols,

(1) Brevet allemand 234.912.

mais, en solution dans l'acide azotique ou dans le mélange sulfonique, elles agissent comme les naphtalènes halogénés. Pour ce qui est des amines libres, la nitration se fait au moyen des mêmes acides suivant la règle valable pour le second type, décrit plus bas.

La différence entre les positions correspondant d'une part aux quinones stables et d'autre part aux quinones instables se manifeste aussi dans quelques autres réactions de la série naphtalénique. C'est ainsi que l'on arrive à éliminer facilement le brome par réduction des α-naphtols bromés seulement dans le cas des positions 2 ou 4, et pour les bromo-β-naphtols dans le cas de la position 1 (1), c'est-à-dire des positions correspondant aux naphtoquinones stables.

La sulfonation montre ici la même irrégularité que dans la première substitution du naphtalène, et dont les résultats figurent, dans le tableau, entre crochets.

II. *Le second type.* L'analogie avec les dérivés du benzène fait prévoir que les dérivés du naphtalène, appartenant à ce groupe, prédisposeront les positions non quinogènes, c'est-à-dire, la formation des bidérivés 1.3, 1.6, 1.8, 2.7. L'examen du tableau nous montre, au contraire, que ce n'est pas généralement le cas.

On observe d'abord que, comme dans les premières substitutions du naphtalène et partiellement dans celles du premier type, les groupes intéressés montrent une tendance accentuée à se placer en α, à l'exception toutefois de la sulfonation à température élevée.

Le second substituant se met, généralement, en position α du noyau non substitué, soit en 5 ou 8, dont il semble préférer la position non quinogène, c'est-à-dire; dans les α-dérivés la position *péri* (1.8), dans les β-dérivés *épi* (2.5 = 1.6), de sorte que l'on peut, en ce cas, prévoir avec exactitude la place du nouveau groupe substituant. Il en est ainsi, par exemple, dans la bromuration du β-nitronaphtalène (voir le mémoire précédent).

Ordinairement, cette régularité ne se manifeste qu'à un certain degré, de sorte qu'on obtient, à côté du dérivé non quinogène, une quantité considérable de dérivé quinogène, mais, c'est toujours le premier d'entre eux qui prédomine. Citons, à titre d'exemple, la nitration du α-nitronaphtalène (2) et celle de l'acide α-naphtalène-sulfonique (3), donnant lieu à la formation des dérivés

(1) Franzen et Stäuble, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1922, t. 103, p. 352.
(2) Gassmann, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1243.
(3) Erdmann et Süvern; *Lieb. Ann.*, 1893, t. 275, p. 253.

péri, à côté des dérivés 1.5, et la nitration et la sulfonation du β-nitronaphtalène, fournissant les dérivés 2.5, à côté des isomères 2.8 (1).

Il semble, d'ailleurs, que les températures basses favorisent la formation des isomères non quinogènes (2), et que ces réactions, surtout la sulfonation, s'effectuent beaucoup moins régulièrement aux températures élevées.

Cette règle ne s'applique pas à la sulfonation (3) et à la bromuration des naphtalènes α-substitués, réactions qui évitent la position péri.

A partir des *bidérivés non quinogènes*, les substituants ultérieurs se mettent également en positions non quinogènes, dont il ne reste plus que deux. Exception faite de la sulfonation, on finit par arriver ainsi aux tétradérivés 1.3.6.8 (2.4.5.7), par exemple, au tétranitronaphtalène 1.3.6.8, à l'acide dinitro-1.8-disulfonique-3.6 ou à l'acide nitro-1-naphtalène-trisulfonique-3.6.8. C'est pareillement ainsi que l'on obtient dans la nitration du β-nitronaphtalène le trinitro-2.4.5-naphtalène avec formation transitoire du dinitro-2.5-naphtalène (9).

Quant aux *bidérivés quinogènes*, les considérations qui précèdent ne sauraient donner aucune indication sur l'orientation des substituants ultérieurs. Dans ce cas, toute position non quinogène par rapport à un substituant est, en même temps, quinogène par rapport à l'autre, de sorte qu'il y a compensation dans leur influence. Il en résulte qu'il se forme un mélange de plusieurs isomères en proportion à peu près égale. Exemple : Dans la nitration du dinitro-1.5-naphtalène, on arrive aux trois trinitronaphtalènes possibles : 1.2.5, 1.3.5 et 1.4.5.

Nous espérons avoir démontré que l'on peut, dans le noyau naphtalénique lui aussi, prévoir, dans la plupart des cas, la position du nouveau substituant, et nous rappelons que nos considérations confirment l'exactitude des formules proposées pour les naphtoquinones par Willstaetter et Parnas.

Nous ajoutons, enfin, que nous avons l'intention d'appliquer nos considérations aux noyaux de l'anthracène et du phénanthrène.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique tchèque de Brno, Tchécoslovaquie.)

(1) Voir le mémoire précédent.

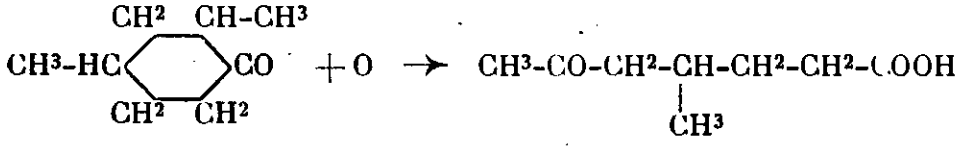
(2) Voir par ex. la dinitration du naphtalène, GASSMANN, *D. ch. G.*, t. 29, p. 1522.

(3) FIERZ et SCHMIED, *Helv. chim. acta.*, t. 4, p. 381.

N° 84. — Sur l'oxydation de la diméthylcyclohexanone-1.3.4 et sur la synthèse de dicétones cyclopentaniques ; par M. Marcel GODCHOT.

(6.6.1923.)

En poursuivant nos recherches dans la série cyclohexanique, nous avons été amené à oxyder la diméthylcyclohexanone-1.3.4 et nous avons reconnu que cette cétone, soumise à l'action oxydante du permanganate de potassium en solution aqueuse et à froid, fournissait, avec un rendement très satisfaisant (70 0/0), un acide cétonique, l'acide γ-méthyl-δ-acétyl-valérianique :



Ce même acide cétonique s'obtient du reste également en oxydant, dans les mêmes conditions, le diméthylcyclohexanol-1.3.4, mais avec un rendement moins élevé (40 0/0). Dans les deux cas, on constate toujours la formation d'acide formique et d'acide β-méthyl-adipique, provenant d'une oxydation plus profonde de l'acide cétonique lui-même.

Les rendements étant meilleurs lorsqu'on met en œuvre la cétone diméthylée, nous sommes donc parti généralement de cette cétone, provenant elle-même de l'oxydation du diméthylcyclohexanol-1.3.4 qui s'obtient facilement par hydrogénation catalytique du xylénol-1.3.4 (1).

Pour obtenir le rendement de 70 0/0 en acide cétonique indiqué plus haut, il convient de poursuivre l'oxydation manganique sur des quantités relativement faibles de cétone ; aussi avons-nous opéré de la façon suivante : 12gr,6 de diméthylcyclohexanone-1.3.4 (1/10 de molécule) sont mis au contact d'une solution de permanganate de potassium formée en dissolvant 26 gr. de ce sel dans un litre d'eau. L'oxydation se poursuit lentement; on a soin de maintenir la température vers 15° et d'agiter pendant toute l'opération dont la fin est indiquée par la décoloration de la solution.

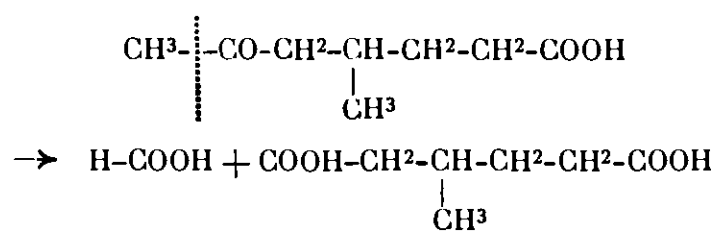
Nous effectuons simultanément 6 opérations semblables que nous réunissons ensuite, l'oxydation terminée. On essore alors le bioxyde de manganèse; on concentre au bain-marie la solution filtrée et, lorsque celle-ci a été amenée à un faible volume, on

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. **142**, p. 553.

l'acidulé par l'acide sulfurique dilué et on extrait à l'éther plusieurs fois. Après dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, on évapore la solution éthérée qui abandonne alors un résidu liquide dont le fractionnement dans le vide, sous 15 mm., fournit une première portion (15 gr. environ) bouillant au-dessous de 40°, une deuxième portion, la plus importante (62 gr.), passant vers 172-178°, tandis qu'il reste un faible résidu dans le ballon. La première portion contient surtout de l'acide formique; la portion résiduelle est constituée par de l'acide β-méthyladipique (P. F. 92-93°). Quant à la portion principale, si on la redistillé à nouveau, on obtient finalement un corps, bouillant sans décomposition vers 177° sous 20 mm., qui, analysé, fournit les résultats suivants :

Analyse. — 0gr,237 de substance ont fourni 0gr,185 H^2O et 0gr,5305 CO^2. — Trouvé : C 0/0, 61.04; H 0/0, 8.67. — Calculé pour $C^8H^{14}O^3$: C 0/0, 60.75; H 0/0, 8.86.

Ces résultats indiquent que cette substance est constituée par de l'acide γ-méthyl-δ-acétylvalérianique et ceci est confirmé du fait que l'oxydation plus avancée de cet acide fournit de l'acide formique et de l'acide β-méthyladipique, par suite de la scission de la molécule :



Acide-γ-méthyl-δ-acétylvalérianique.

Cet acide, obtenu comme nous venons de l'indiquer, déjà entrevu par Wallach (1), puis signalé ensuite par Rupe, Schobel et Abegg (2), parmi les produits de l'oxydation du 3-méthyl-menthadiène, se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant sans décomposition vers 177° sous 20 mm.; sa densité à 17° est égale à 1,078; son indice de réfraction, par rapport à la raie D et à 17°, est égal à 1,4599. (R. M. trouvée : 40,15; R. M. calculée pour $C^8H^{14}O^3$: 40,12.)

La semicarbazone de cet acide cétonique s'obtient en ajoutant à une solution aqueuse de cet acide (2 gr. dans 10 cc. d'eau) une

(1) *Ann Chem.*, t. **395**, p. 85.
(2) *D. ch. G.*, t. **45**, p. 1531.

solution de chlorhydrate de semicarbazide (2 gr. dans 20 cc. d'eau) additionnée de 4 gr. d'acétate de sodium. Après abandon de quelques jours, à la température ambiante, il se dépose des prismes qui, recueillis et recristallisés dans l'alcool méthylique, sont fusibles à 136-137° et dont l'analyse correspond à la semicarbazone de l'acide γ-méthyl-δ-acétylvalérianique :

Analyse. — 0gr,1155 de substance ont fourni 19cc,50 d'azote mesurés à 17° et sous 740 mm. — Trouvé : N 0/0, 19.3. — Calculé pour $C^9H^{17}O^3N^3$: N 0/0, 19.53.

γ-*Méthyl-δ-acétylvalérianate d'éthyle.*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

Cet éther s'obtient facilement en chauffant au B.-M. pendant plusieurs heures un mélange de 60 gr. d'acide cétonique, 50 gr. d'alcool absolu et de 6 gr. d'acide sulfurique. On précipite par l'eau, on reprend par l'éther ordinaire, on lave la solution éthérée avec une solution étendue de bicarbonate de sodium; après dessiccation à l'aide du sulfate de sodium anhydre, la solution éthérée abandonne, après évaporation, un liquide (60 gr.) qui bout, sans décomposition, à 130° sous 18 mm. et qui est constitué par du γ-méthyl-δ-acétylvalérianate d'éthyle :

Analyse. — 0gr,2645 de substance ont donné 0gr,2352 H^2O et 0gr,626 CO^2. — Trouvé : C 0/0, 64.53; H 0/0, 9.87. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: C 0/0, 64.51; H 0/0, 9.67.

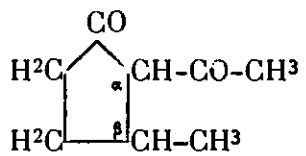
La densité de cet éther à 17° est égale à 0,9715; son indice de réfraction à la même température et par rapport à la raie D est égal à 1,4334. (R. M. trouvée : 49,70. — Calculée pour $C^{10}H^{18}O^3$: 49,16.)

Cyclisation du γ-méthyl-δ-acétylvalérianate d'éthyle.

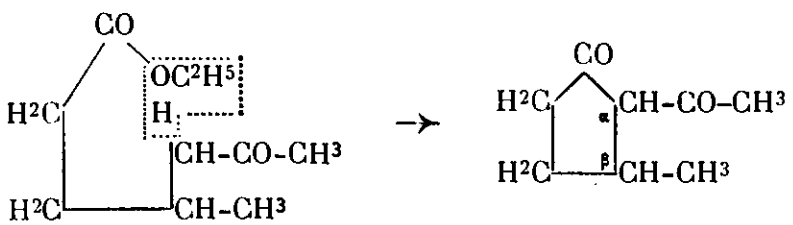
L'oxydation de plusieurs centaines de grammes de diméthylcyclohexanone-1.3.4 nous ayant fourni une quantité relativement importante d'acide γ-méthyl-δ-acétylvalérianique, nous avons pu dès lors avoir à notre disposition un poids respectable de son éther éthylique et il nous a paru intéressant de faire subir à ce dernier la cyclisation de façon à obteuir une α-acidyl-cyclopentanone-β substituée. On sait, en effet, d'après les travaux de Bæyer

et Œhler (1), de MM. Blaise et Kœhler (2), de Bauer (3), que la cyclisation d'éthers-ε-cétoniques constitue une méthode aussi élégante que pratique de préparation des α-acidyl-cyclopentanones.

α-Acétyl-β-méthylcyclopentanone.



Comme il était facile de le prévoir, sous l'influence de l'éthylate de sodium pulvérulent, préparé selon la méthode de Vorlænder, modifiée par MM. Blaise et Kœhler, le γ-méthyl-δ-acétylvalérianate d'éthyle, en solution dans l'éther absolu, se cyclise et le traitement, par l'acide sulfurique à 20 0/0 et à 0°, du dérivé sodé de la cétone cyclisée met en liberté la cétone cherchée qui est obtenue avec un rendement de 75 0/0 :



Cette β-dicétone, homologue β-méthylée de l'α-acétylcyclopentanone décrite par MM. Blaise et Kœhler, constitue un liquide, à odeur agréable, bouillant vers 89-90° sous 12 mm.

Analyse. — 0gr,2200 de substance ont donné 0gr,175 H^2O et 0gr,5495 CO^2. — Trouvé : C 0/0, 68.11; H 0/0, 8.83. — Calculé pour $C^8H^{12}O^3$: C 0/0, 68.57; H 0/0, 8.57.

Sa densité à 16° est égale à 1,029; son indice de réfraction à la même température et par rapport à la raie D est égal à 1,4756. (R. M. trouvée : 38,34. — Calculée pour la forme énolique $C^8H^{12}O^3F$: 37,425.)

La réfraction moléculaire trouvée ci-dessus indique que cette dicétone possède la forme énolique et, comme on pouvait s'y attendre, cette réfraction est supérieure à celle exigée par la théorie. On sait en effet, d'après les recherches de Bauer (1), que

(1) *D. ch. G.*, t. **29**, p. 28.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **7**, p. 710.
(3) Thèse Faculté Sciences de Paris, 1913, p. 56.

la formation d'une double liaison en position conjuguée à une influence exaltante très marquée sur la réfraction.

L'α-acétyl-β-méthylcyclopentanone colore le perchlorure de fer en violet intense.

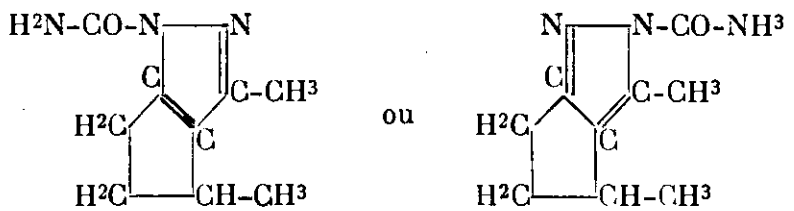
L'action de la semicarbazide sur cette dicétone conduit à la formation de deux corps, l'un peu soluble dans l'alcool, l'autre beaucoup plus soluble dans le même dissolvant, de telle sorte qu'il est très facile de les isoler l'un de l'autre dans un grand état de pureté.

Le premier de ces corps, le moins soluble, se présente sous la forme de cristaux très fins, fusibles vers 240°. Analysé, il donne les résultats suivants :

Analyse. — $0^{gr},104$ de substance ont fourni $29^{cc},8$ d'azote mesurés à 15° sous $731^{mm},5$. — Trouvé : N 0/0, 32.72. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2N^6$: N 0/0, 33.10.

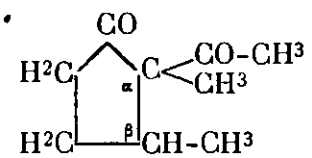
Ce composé est donc la disemicarbazone de l'α-acétyl-β-méthylcyclopentanone.

Quant au deuxième composé obtenu, beaucoup plus soluble dans l'alcool, il se présente sous la forme de très beaux cristaux prismatiques, fusibles à 120° et sont constitués par le carbamylpyrazol, provenant de l'anhydrisation de la mono-semicarbazone intermédiairement formée et sa constitution peut être représentée par l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



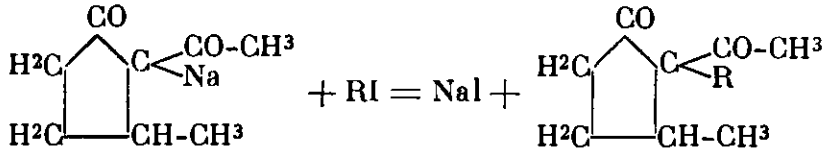
Analyse. — $0^{gr},0955$ de substance ont fourni $20^{cc},3$ d'azote mesurés à 16° et sous 743 mm. — Trouvé : N 0/0, 24.19. — Calculé pour $C^9H^{13}ON^3$: N 0/0, 23.46.

α.β-*Diméthyl-α-acétylcyclopentanone.*

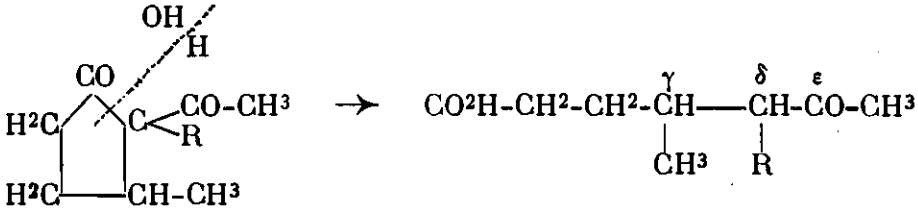


L'α-acétyl-β-méthylcyclopentanone décrite plus haut étant une β-dicétone, l'hydrogène fixé sur le carbone compris entre les deux CO est acide, remplaçable par le sodium et il est, par conséquent, possible d'en faire le dérivé sodé qui sera susceptible de

réagir sur les iodures alcooliques pour donner naissance à des α-alcoyl-α-acétyl-β-méthylcyclopentanones :

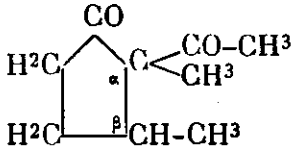


La nouvelle dicétone ainsi obtenue peut s'ouvrir ensuite sous l'influence des alcalis étendus et fournir les sels alcalins des acides γ-méthyl-ε-cétoniques-δ-alcoylés :



Ces intéressantes réactions, généralisées par MM. Blaise et Kœhler (1), nous ont permis, en suivant la technique utilisée par ces savants, d'obtenir, en partant de l'α-acétyl-β-méthylcyclopentanone sodée et de l'iodure de méthyle, l'α.β-diméthyl-α-acétylcyclopentanone.

α.β-*Diméthyl-α-acétylcyclopentanone.*



Cette nouvelle dicétone se présente sous la forme d'un liquide à odeur agréable, bouillant sans décomposition vers 99-100°, ne se décolorant plus avec le perchlorure de fer. Sa densité à 17° est égale à 1,020; son indice de réfraction à la même température et par rapport à la raie D est égal à 1,4585. (R. M. trouvée : 41,24. — Calculée pour $C^9H^{14}O^2$: 40,90.) Additionnée d'une solution d'acétate de semicarbazide, cette dicétone fournit une mono-semicarbazone cristallisée, fusible vers 238° en se décomposant et répondant à la formule $C^{10}H^{17}O^2N^3$.

Analyse de la dicétone. — 0gr,2035 de substance ont donné 0gr,176 H^2O et 0gr,5235 CO^2. — Trouvé : H 0/0, 9.60; C 0/0, 70,15. — Calculé pour $C^9H^{14}O^2$: H 0/0, 9.09; C 0/0, 70.12. — *Analyse de la semicarbazone.* — 0gr,172 de substance ont donné 36 cc. d'azote mesurés à 15° et sous 744 mm. Trouvé : N 0/0, 23.83. — Calculé pour $C^{10}H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 22.75.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. 7, p. 711.

Acide γ-méthyl-δ-acétyl-n-caproïque.

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{——}\underset{\underset{CO\text{-}CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^3$$

Cet acide est obtenu, avec un excellent rendement, en agitant fréquemment, à froid, l'α.β-diméthyl-α-acétylcyclopentanone avec une solution aqueuse de potasse à 10 0/0. Au bout d'une heure environ, tout est dissous. On acidifie, épuise à l'éther et on distille. On recueille ainsi l'acide indiqué ci-dessus, bouillant sans décomposition vers 164-165° sous 10 mm.

Analyse. — 0gr,202 de substance ont donné 0gr,1715 H^2O et 0gr,4645 CO^2. — Trouvé : H 0/0, 9.43; C 0/0, 62.60. — Calculé pour $C^9H^{16}O^3$: H 0/0, 9.30; C 0/0, 62.79.

Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore dont la densité à 15° est égale à 1,055 et dont l'indice de réfraction à la même température et par rapport à la raie D est égal à 1,4631. (R. M. trouvée : 44,97. — Calculée pour $C^9H^{16}O^3$: 44,64.) Additionné, à froid, d'une solution hydroalcoolique d'acétate de semicarbazide, cet acide cétonique donne naissance à une semicarbazone cristallisée, fusible à 125°, en se décomposant légèrement, et qui possède la formule $C^{10}H^{19}O^3N^3$.

Analyse. — 0gr,2000 de substance ont donné 32cc,2 d'azote mesurés à 17°,5 et sous 728 mm. — Trouvé : N 0/0, 18.12. — Calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$: N 0/0, 18.34.

L'éther éthylique de cet acide cétonique, $CO^2C^2H^5.CH^2.CH^2.\underset{\underset{CH^3.CO.CH^3}{|\quad\;\;|}}{CH\,.\,CH}.CH^3$, constitue un liquide incolore, bouillant vers 134-135° sous 13 mm., dont la densité à 13° est égale à 0,9865 et dont l'indice de réfraction à la même température et par rapport a la raie D est égal à 1,4488. (R. M. trouvée : 54,36. — Calculée pour $C^{11}H^{20}O^3$: 54,64.)

Analyse. — 0gr,2405 de substance ont donné 0gr,219 H^2O et 0gr,580 CO^2. — Trouvé : H 0/0, 10.11; C 0/0, 65.76. — Calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: H 0/0, 10.00; C 0/0, 66.00.

Nous tenons à remercier ici M. Bedos, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, pour le précieux concours qu'il a bien voulu nous prêter pour mener à bien ces recherches.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 85. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (IX). Nature du troisième azote de l'ésérine, par **MM. Max et Michel POLONOVSKI.**

(11.6.1923.)

Des trois azotes que contient l'ésérine, il n'en est que deux dont, jusqu'à présent, nous ayons pu complètement élucider la nature, au cours de nos recherches précédentes. Dès nos premiers mémoires (1) nous avons présumé qu'un azote de l'ésérine devait appartenir à un groupe méthylcarbamique, formant un éther avec une base phénolique. Plus tard nous avons établi ce fait, analytiquement, par la décomposition en éséroline et méthyluréthane (2) :

$$C^{13}H^{17}N^2OCONHCH^3 + C^2H^5OH = C^{13}H^{17}N^2OH + CO\begin{cases} NHCH^3 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

et, synthétiquement (3), par la reconstitution de l'ésérine sous l'action de l'isocyanate de méthyle sur l'éséroline, en présence d'une trace de Na.

Quant au deuxième azote, l'azote basique de l'alcaloïde, que nous retrouvons comme tel dans l'éséroline et tous ses dérivés, nous avons démontré (4), par la méthode de dégradation de Hofmann, appliqué à l'éther éthylique de l'éséroline, l'éséréthol, qu'il était tertiaire, méthylé, et qu'il appartenait à un cycle hydrogéné, vraisemblablement pipéridique ou pyrrolidinique.

La nature du troisième azote, par contre, ne pouvait pas encore être considérée comme pleinement élucidée. Certains caractères de l'alcaloïde et surtout certaines réactions colorées faisaient depuis longtemps soupçonner dans l'ésérine un noyau indolique (ou pyrrolique). Mais les opinions étaient partagées sur la nature de l'azote nucléaire que Salway (5) formulait comme base secondaire $\overset{\vee}{N}H$ et Straus (6) comme base tertiaire méthylée $\overset{\vee}{N}$-CH^3.

Le premier se basait sur le dosage des groupes N-CH^3 d'après la méthode de Herzig, effectué par Herzig et Meyer eux-mêmes, et qui ne révélait que deux azotes méthylés dans l'ésérine (le

(1) Petit et Polonovski. *Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 1008.
(2) Max Polonovski, *ibid.*, 1915, p. 235,
(3) M. Polonovski et Nitzberg, *ibid.*, 1916, p. 27.
(4) Max et Michel Polonovski, *ibid.*, 1918. p. 335.
(5) Salway, *Centrabl.*, 1912, p. 503 et 1033.
(6) Strauss, *Ann. chem.*, 1913, p. 350.

NH-CH^3 uréthanique et le N-CH^3 basique). Par un dosage pratiqué sur l'éséroline, Salway confirmait d'ailleurs sa conception en n'y trouvant qu'un groupe méthyle lié à l'azote.

Straus par contre, opérant sur le physostigmol, produit dégradé obtenu par désamination de l'éséroline, y constatait encore la présence d'un N-CH^3, et sans expliquer la contradiction entre ces dosages, concluait à la présence d'un azote méthylé dans l'ésérine.

Nous-mêmes, sans nous prononcer sur le fond de la question, avions cru pouvoir inférer de l'existence de l'isoésérine (1), la nature secondaire d'un des azotes. Par action directe de l'isocyanate de méthyle sur l'éséroline, nous obtenions en effet non seulement un isocyanométhylate à allure de base quaternaire, mais encore un corps très faiblement basique que nous formulions $CO<^{NH-CH^3}_{N(C^{13}H^{16}(OH)N)}$ supposant forcément alors un NH dans la molécule de l'éséroline.

Pour résoudre ce problème, si important pour la connaissance de la constitution de l'ésérine, nous nous sommes adressés à l'éthésérolène, corps ne possédant plus que ce troisième azote, et dont l'étude allait se trouver de ce fait heureusement facilitée. Nous croyons actuellement l'avoir résolu dans le sens contraire à notre première hypothèse : l'éthésérolène, comme nous allons le voir, possède un azote tertiaire et méthylé.

Pour aborder l'étude chimique de l'éthésérolène, nous avons été amenés à en préparer d'assez grandes quantités, et, opérant ainsi sur une plus vaste échelle, nous avons pu obtenir, à partir de l'ésérèthol, tous les produits intermédiaires de la dégradation de Hofmann, en un plus parfait état de pureté ; ceci nous a conduits à quelques rectifications des constantes physiques publiées précédemment.

Ésérétholméthine $C^{16}H^{26}O^2N^2$ (2).

Le point de fusion de cette base recristallisée est de 89° et non pas de 80°, comme nous l'avions indiqué dans nos premiers travaux. Traitée par HI elle redonne, comme nous l'avons déjà mentionné, l'iodométhylate d'ésérèthol de point de fusion 170-171°. Il

(1) Max Polonovski, *ibid.*, 1916, p. 27.

(2) Nous avons considéré jusqu'à présent dans les schémas de dégradation de l'ésérèthol, l'ésérétholméthine comme une véritable base *des*, l'ouverture noyau basique de la base quaternaire s'accompagnant du départ de H^2O.

L'analyse de ce corps indique cependant une molécule d'eau que diverses considérations sur lesquelles nous reviendrons très prochainement nous incitent

y a là évidemment refermeture du noyau avec départ de H^2O sous l'influence de HI.

Le même phénomène se produit d'ailleurs au contact de tous les acides, qui donnent des sels à caractère ammonium quaternaire. Ces sels ne sont précipitables ni par l'ammoniaque ni par les carbonates alcalins dilués ; ils ne le sont que par les alcalis caustiques. Cette façon de se comporter rapproche notre éséréthol méthine des bases du groupe hydroisoquinoléique, comme l'hydrastinine, ou l'hydrocotarnine.

Picrate d'éséréthol méthine. La base donne un picrate bien cristallisé de couleur rouge orange, peu soluble dans l'alcool, fondant à 196°.

Iodométhylates d'éséréthol méthine.

Traitée en solution éthérée par une molécule de CH^3I, l'éséréthol méthine fournit au bout de plusieurs jours un iodométhylate sous forme d'une masse solide, neutre au tournesol, fondant vers 103° et qui s'est révélé comme constitué de deux iodométhylates isomères. On les sépare en triturant le produit brut avec un mélange d'éther et d'alcool méthylique : le corps le moins soluble reste sous forme de poudre cristalline complètement neutre fondant à 140-141°, et de pouvoir rotatoire légèrement dextrogyre $\alpha_D = +2°$. Dans les eaux mères alcoolo-éthérées, on trouve un iodométhylate lévogyre, dont le pouvoir rotatoire est situé vers $-25°$.

Ces deux iodométhylates sont probablement isomères : un dosage d'iode, pratiqué sur l'iodométhylate lévogyre conduit en effet à la même formule que celle déjà trouvée pour le premier iodométhylate.

Analyse. — Subst., 0gr,343; AgI. 0,193. — Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2N^2CH^3I$: AgI, 0.192.

L'iodométhylate d'éséréthol méthine que nous avons décrit dans notre note précédente (1), et pour lequel nous avions indiqué $\alpha_D = -11°,8$ n'était qu'un mélange de ces deux iodométhylates

à considérer comme constitutionnelle, et non point simplement comme une molécule d'eau de cristallisation. Nous retrouverons d'ailleurs cette molécule d'eau dans tous les dérivés de l'éséréthol méthine, que nous étudions dans ce mémoire, et la remarque que nous formulons ici s'appliquera pour tous : aussi sans vouloir encore préjuger de sa nature réelle, incorporerons-nous cet H^2O que révèle l'analyse dans toutes les formules brutes de nos dérivés.

(1) *Ibid.*, 1918, p. 335. L'alcalinité signalée alors devait être due à une trace de base non combinée.

isomères, que nous avions obtenus alors en milieu alcool méthylique, au sein duquel l'isomère lévogyre semble se former en bien plus grande proportion que dans l'éther.

La décomposition, par la soude caustique, de ce produit mixte nous fournissait un rendement de 50 0/0 seulement en éthésérolène. Un dosage de la triméthylamine dégagée correspondait également à ce chiffre. Ce n'est qu'en séparant les deux iodométhylates que nous avons pu établir que le premier seul se décomposait sous l'influence de la soude caustique en éthésérolène et triméthylamine, et cela presque quantitativement.

Le second iodométhylate, lévogyre, restait, lui, dans ces conditions, complètement inaltéré.

Ethésérolène $C^{14}H^{19}O^2N^2$.

Ce produit a été décrit dans notre dernière note comme une huile épaisse ; c'est sous cette forme, en effet, que nous l'avons obtenu pour la première fois. Mais il suffit de le purifier par un simple entraînement à la vapeur d'eau, pour l'obtenir parfaitement cristallisé. On peut même avoir ainsi de très grands prismes translucides, incolores, fondant à 48°. Volatil avec la vapeur d'eau, l'éthésérolène distille sans décomposition. Très peu soluble dans l'eau, il se dissout très facilement dans tous les solvants organiques.

Dans l'alcool à 95° en solution à 2,5 0/0, $\alpha_D = -98°$.

Il donne avec $FeCl^3$, en solution dans l'alcool dilué, une coloration rouge brun.

Analyse. — Subst., 0gr,2123; CO^2, 0gr,5586; H^2O, 0gr,15385; subst., 0gr,2014; CO^2, 0gr,52785; H^2O, 0gr,1449; subst., 0gr,140 (Kjeldahl) SO^4H^2 décinormal, 6 cc.

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N^2$.
C 0/0.....	71.76	71.5	»	72.1
H 0/0.....	8.05	7.9	»	8.1
N 0/0.....	»	»	6	6

L'éthésérolène est une base très faible ; il se dissout dans les acides moyennement concentrés, mais l'addition d'eau le reprécipite. Il ne donne pas de sels cristallisés : son picrate rougeâtre est amorphe.

Iodométhylate d'éthésérolène.

Lorsqu'on traite l'éthésérolène par un excès de CH^3I en tube scellé, on constate déjà à froid la formation de deux couches, un

liquide huileux surnageant l'iodure de méthyle. En chauffant au bain-marie, on voit la masse s'homogénéiser et bientôt les parois du tube se tapisser de cristaux qui augmentent encore par refroidissement.

On évapore l'excès de CH^3I, il reste un corps solide cristallin. L'augmentation de poids indique l'addition d'un peu moins d'une molécule d'iodure de méthyle. On reprend le résidu par l'eau et on agite la solution avec de l'éther pour enlever le peu d'éthésérolène non attaqué. La solution est finalement évaporée à siccité. Le résidu est repris par l'acétone chaude, d'où l'iodométhylate cristallise, après addition d'un peu d'éther, en beaux prismes, blancs, transparents, fondant à 179°.

En solution aqueuse à 1,5 0/0 $\alpha_D = -40°$.

Analyse. — Subst., 0gr,2477; AgI, 0gr,1562; subst., 0gr,1579 (Kjeldahl) SO^4H^2 décinormal, 4cc,3. — Trouvé : N 0/0, 3.81; I 0/0, 34. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2NCH^3I$: N 0/0, 3.73; I 0/0, 33.8.

On arrive au même produit, si, au lieu de travailler avec un excès d'iodure de méthyle, on n'emploie qu'une molécule, et si l'on opère en milieu méthylique.

Dans aucun cas on ne constate la formation de HI libre et, de quelque façon que l'on procède, le produit final est toujours le monoiodométhylate d'éthésérolène formé par addition d'une molécule de CH^3I.

L'azote de l'éthésérolène est donc nécessairement tertiaire.

Comme pour tous les sels quaternaires, la solution aqueuse de cet iodométhylate précipite à froid, sans changement, par addition d'un grand excès de soude caustique.

Mais à chaud l'alcali concentré décompose la base quaternaire quantitativement en CH^3OH et en base primitive que nous avons identifiée par son point de fusion (48°) et son pouvoir rotatoire.

L'éthésérolène se comporte en cela comme toutes les bases faibles des groupes hydroquinoléiques, hydroindols ou diazols (pyrazols, indazols) dont les sels ammonium quaternaires se décomposent à haute température en alcoylhalogène et en base régénérée.

Isonitrosoéthésérolène.

Si l'on ajoute une solution de nitrite de soude à une solution chlorhydrique ou acétique d'éthésérolène, en refroidissant énergiquement, on voit que chaque goutte de NO^2Na provoque la for-

mation d'un précipité rouge qui se dépose rapidement, et qu'on sépare par essorage à la trompe. Ce dérivé, très peu soluble dans l'eau, est facilement soluble dans l'alcool et l'éther ainsi que dans tous les solvants organiques. Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient de petits prismes rouges fondant à 97°.

Ce corps est encore légèrement basique ; il donne des solutions incolores avec les acides concentrés ; l'addition d'eau le reprécipite ; il ne donne pas la réaction de Liebermann. Par réduction (HCl + Zn) il ne régénère pas l'ammoniaque.

Analyse. — Subst., 0gr,1112 ; CO^2, 0gr,2479 ; H^2O, 0gr,0742 ; subst., 0gr,1318 ; N, 12cc,4 à 19° et 715 mm. — Trouvé : C 0/0, 60,8 ; H 0/0, 7,4 ; N 0/0, 10,2. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^2N(NO),H^2O$: C 0/0, 60 ; H 0/0, 7,15 ; N 0/0, 10.

Les propriétés de ce corps, sur lequel nous aurons encore à revenir, répondent donc à celles d'un isonitroso, et soulignent l'analogie de notre dérivé avec les indols ou les pyrrols.

Action de NO^3H sur l'éthésérolène.

Lorsqu'on dissout l'éthésérolène dans 7 ou 8 fois son poids d'acide nitrique au quart, et qu'on chauffe légèrement, on voit, vers 50°, la solution rougir brusquement, et en même temps se dégager tumultueusement des vapeurs nitreuses ; des cristaux rouges se déposent. En arrêtant alors rapidement l'action destructrice de NO^3H par un refroidissement énergique, on peut isoler le dérivé rouge qui a précipité. Ce composé est très difficilement soluble dans l'alcool, même à chaud. On l'obtient en beaux cristaux rouges fondant à 215°.

Analyse. — Subst., 0gr,21855 ; CO^2, 0gr,43545 ; H^2O, 0gr,09215 ; subst., 0gr,2009 ; CO^2, 0gr,40015 ; H^2O, 0gr,0881 ; subst., 0gr,0471 ; N, 5cc,5 à 18° et 711 mm.

	I.	II.	III.
C 0/0	54.35	54.3	»
H 0/0	4.70	4.84	»
N 0/0	»	»	12.85 (?)

Nous ne considérons pas encore ces résultats analytiques comme définitifs, mais ils nous indiquent de toutes façons que, à part l'introduction d'un groupe NO^2 et peut-être NO dans la molécule, il y a eu également oxydation ; et, bien que nous ne puissions encore rien affirmer quant à la composition exacte de ce dérivé, nous avons pu tirer de l'étude de ce corps une indication précieuse sur la nature de l'azote de l'éthésérolène.

En effet, ce composé nitré, traité à chaud par de la lessive de soude, dégage quantitativement une molécule de méthylamine, que

nous avons caractérisée par la solubilité de son chlorhydrate dans l'alcool, et par le point de fusion de son picrate (208-209°).

Il ne peut donc subsister aucun doute sur la nature de l'azote de l'éthésérolène : *il est tertiaire et méthylé.* Tous les trois azotes de l'ésérine sont donc méthylés.

En distillant l'éthésérolène avec 6 fois son poids de poudre de Zn, dans un courant d'hydrogène, ce dérivé donne naissance à un corps volatil, rougissant en solution chlorhydrique, et donnant nettement la réaction du bois de sapin. Ceci indique donc que l'éthésérolène possède encore le noyau pyrrolique.

L'oxydation ménagée de l'éthésérolène par le permanganate de potasse semble ne pas détruire le noyau azoté, car dans les produits de la réaction on ne trouve que des quantités insignifiantes de bases volatiles.

Hydroéthésérolène.

Comme tous les dérivés de l'ésérine, l'éthésérolène peut encore fixer 2 atomes d'hydrogène. En traitant une solution chlorhydrique d'éthésérolène par le Zn à chaud, on obtient un produit hydrogéné qu'on isole facilement par l'éther. C'est une huile, de réaction neutre au tournesol, mais plus facilement soluble dans les acides que l'éthésérolène; étant aussi moins stable, il s'y colore rapidement en vert, tandis que le contact des alcalis le fait fortement rougir.

En solution dans l'alcool à 95°, à 0'07 0/0 $\alpha_D = -30°$.

L'addition de NO^2Na en milieu acétique provoque également la formation d'un précipité rouge, mais qui reste huileux. Ce dérivé isonitrosé soluble dans l'éther est peu soluble dans l'éther de pétrole.

Iodométhylate d'hydroéthésérolène.

Chauffé avec un excès de CH^3I, en tube scellé, le dihydroéthésérolène donne un iodométhylate, que nous n'avons pu obtenir à l'état cristallisé. Nous l'avons purifié en le reprenant par l'eau, en enlevant par agitation à l'éther la base non attaquée, et en évaporant jusqu'à poids constant la solution aqueuse filtrée.

En solution aqueuse $\alpha_D = -20°$.

Analyse. — Subst., 0gr,364; AgI, 0gr,2185. — Trouvé : I 0/0, 32.6. — Calculé pour $C^{14}H^{23}O^2N,CH^3I$: I 0/0, 33.6.

Cet iodométhylate se comporte de la même façon que celui de l'éthésérolène: il précipite de ses solutions par addition de soude,

mais chauffé avec l'alcali, il se décompose en CH^3OH et hydroéthésérolène.

L'éthésérolène possède donc toujours la double liaison facilement hydrogénable par Zn et HCl que nous avons déjà signalée dans l'ésérine, l'ésérolinе, l'ésérétho l et l'ésérétholméthine.

C'est en résumé une base faible $C^{11}H^{10}(OH)(OC^2H^5)(N\text{-}CH^3)$ dont l'azote tertiaire engagé dans un noyau pyrrolique est lié à un groupe méthyle. Comme tous les dérivés de l'ésérine que nous avons obtenus jusqu'à présent, il possède au moins un C asymétrique, ainsi que le prouve son pouvoir rotatoire.

De plus la réaction colorée avec $FeCl^3$, la couleur rouge de son dérivé isonitrosé, et de son composé nitré, si caractéristique, ainsi que la matière de se comporter de son iodométhylate, rappellent d'une manière frappante tous les caractères des dérivés des dihydroindols (1).

Tout ceci limite considérablement les hypothèses de constitution possibles, autant pour ce dérivé que pour l'ésérine elle-même. La discussion de ces formules fera l'objet d'une de nos prochaines notes, mais dès maintenant il est un point sur lequel nous sommes obligés de nous arrêter un instant : la discordance de caractère et de formule entre l'éthésérolène et le physostigmol de Strauss.

Alors que Srauss conclut à la formule $C^{11}H^{10}N(OH)$ pour le physostigmol, nous assignons à notre éthésérolène la formule $C^{12}H^{13}(OH)N(OC^2H^5)$. De plus notre éthésérolène est douée de pouvoir rotatoire, lévogyre, tandis que le physostigmol en serait complètement dépourvu. Il serait donc difficile de considérer notre corps comme l'éther éthylique du physostigmol, ainsi que nous le pensions tout d'abord, à moins de supposer qu'une de ces deux formules soit fausse. Nous nous réservons l'étude comparée de ces deux dérivés ainsi que leur transformation réciproque éventuelle.

N° 86. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (X). — Bibasicité des dérivés de l'ésérine. — Diiodométhylates; par MM. Max et Michel POLONOVSKI (2).

(11.6.1923.)

On n'a décrit, jusqu'à présent, dans toute la série de l'ésérine que des monoiodométhylates; ésérine, ésérolinе, ésérétho l, ne

(1) Bamberger et Sternitzky, *D. ch. G.*, 1893, p. 1291.

(2) *Note de priorité.* — Par un pli cacheté, déposé le 17 février 1923, sous le n° 337 à la Société chimique de Paris, nous avons donné communication

fixaient qu'une molécule de CH^3I sur l'azote basique du noyau. Les dérivés de l'éséréthol méthine, que nous avons décrits dans notre note précédente, sont, eux aussi, deux monoiodométhylates, probablement isomères.

Mais nous venons de constater que l'éthésérolène (1), bien que privé de cet azote basique, parti sous forme de triméthylamine, était encore susceptible de se combiner avec l'iodure de méthyle, par son azote pyrrolique; nous nous sommes alors demandé si on ne pourrait arriver, en faisant varier les conditions d'expériences, à obtenir dans toute la série de l'ésérine et de ses dérivés, soit un monoiodométhylate isomère, où le CH^3I serait fixé uniquement sur l'azote pyrrolique, soit de véritables diiodométhylates, par fixation de deux molécules d'iodure de méthyle, l'une sur l'azote basique et l'autre sur l'azote pyrrolique.

Pour donner une solution au premier problème, nous nous sommes adressés à un sel neutre d'un dérivé ésérinique, où l'azote basique se trouvait déjà bloqué, espérant ainsi forcer le groupement méthyle à se fixer sur le deuxième azote. Dans ce but nous avons chauffé pendant 5 heures, en tube scellé, au bain-marie, $0^{gr},584$ de sulfate neutre d'éséréthol dissous dans l'alcool méthylique avec 1 gr. d'iodure de méthyle. Après évaporation, le résidu sec ($0^{gr},725$) renferme un goudron iodé, insoluble, que nous avons éliminé par filtration. Le filtrat, à réaction très acide (HI), évaporé à siccité, est additionné de la quantité strictement nécessaire de $Ba(OH)^2$, pour précipiter tout l'acide sulfurique. On refiltre; on évapore à nouveau et on reprend le résidu par l'acétone. On obtient une première cristallisation d'iodhydrate d'éséréthol. Par addition de CO^3Ba on met en liberté l'éséréthol que l'on extrait à l'éther; puis, par la soude on précipite l'iodométhylate qui ne tarde pas à se transformer en éséréthol méthine, que nous avons pu identifier par son point de fusion (89°) et par son picrate (P. F. 196°).

La fixation de CH^3I s'est donc effectuée, contrairement à notre attente, sur le même azote basique.

intégrale de l'objet de cette note (X), ainsi que la note précédente (IX). Notre priorité vis-à-vis du travail de MM. Barger et Stedman, publié le 30 avril 1923 dans le *Journ. of Chem. Soc.*, t. **123**, p. 758, ne peut donc être mise en doute. Mais nous sommes heureux de constater que, de leur côté, et tout à fait indépendamment de nous, MM. Barger et Stedman se sont aperçus de l'erreur commise par l'un d'eux dans un travail précédent, et l'ont corrigée dans leur dernière publication, arrivant ainsi aux mêmes conclusions que nous.

(1) M. et M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, note (IX), p. 970.

Nous avons alors repris l'étude systématique de l'iodométhylation de l'ésérine et de ses dérivés, en présence d'un excès de CH^3I. Strauss (1) avait déjà remarqué que l'éséroline, traitée par un excès de CH^3I, à froid, en additionnait plus d'une molécule, ainsi qu'en témoignait l'augmentation de poids brut du résidu sec, mais que cette fixation de la deuxième molécule n'était que très peu stable, l'iodométhylate d'éséroline cédant déjà à une simple agitation avec l'éther acétique, la fraction de CH^3I en excès.

Nous avons constaté que l'ésérine, l'éséroline, l'éséréthol et l'éséréthol méthine, traités avec un excès d'iodure de méthyle pur, ne fixaient qu'une molécule de CH^3I : ce dont témoignait le poids du résidu sec après évaporation. Cela s'explique par l'insolubilité dans l'iodure de méthyle de l'iodométhylate formé, qui se trruve ainsi soustrait à l'action de l'excès de CH^3I. Il n'en est plus de même si l'on opère en solution alcoolique (CH^3OH). Ici nous avons trouvé une augmentation correspondant à plus d'une molécule d'iodure de méthyle, pouvant même aller jusqu'à deux molécules pour l'éséréthol méthine. Les dosages d'iode effectués sur les produits bruts indiquaient tous des mélanges de composés mono et diiodométhylés; de sorte que nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'un véritable diiodométhylate.

Diiodométhylates des bases hydrogénées.

Par contre, nous sommes arrivés à un résultat beaucoup plus net, en nous adressant aux dérivés dihydrogénés de la série ésérinique. Dihydroésérine, dihydroéséroline, dihydroéséréthol, ainsi que leurs bases méthines, fixent tous avec la plus grande facilité deux molécules d'iodure de méthyle, en donnant des diiodométhylates stables.

Quoique nous n'ayons pas encore réussi à isoler tous ces corps à l'état cristallisé, nous avons pu cependant les avoir suffisamment purs pour procéder à un dosage d'iode et confirmer ainsi la nature de ces composés.

Un gramme de *dihydroésérineméthine*, dissous dans 7 cc. d'alcool méthylique, fut additionné de deux molécules de CH^3I; au bout de 24 heures, le résidu sec accusait un poids de $1^{gr},7$. Une nouvelle addition de méthyle augmentait encore en 24 heures ce poids de $0^{gr},15$: soit, en tout, $1^{gr},85$ de résidu sec final, qui fut repris par l'eau; la solution, filtrée, agitée avec de l'éther fut

(1) Strauss, *Ann.*, 1913, t. 401, p. 350.

évaporée à siccité. Il resta une masse solide, friable, à réaction acide.

Dosage d'iode. — Subst., 0gr,2418 (volumétrie) NO^3Ag décinormal, 7cc,65; (gravimétrie) AgI, 0.188; soit I 0/0, 42. — Calculé pour $C^{18}H^{33}O^3N^3I^2$ I 0/0, 42.82 et NO^3Ag décinormal, 8 cc.. — Calculé pour un monoiodométhylate : I 0/0, 28 et NO^3Ag décinormal, 5cc,5.

La *dihydroéséréthol méthine*, traitée dans les mêmes conditions accuse une augmentation de poids de 116 0/0, ce qui correspond bien à une diiodométhylation. Après purification de ce résidu sec, par reprise à l'eau, filtration et extraction à l'éther, on obtient un corps solide, amorphe, de réaction neutre; l'analyse donne un résultat du même ordre.

Subst., 0gr,210 (volumétrie) NO^3Ag décinormal, 7cc,3; (gravimétrie) AgI. 0gr,1735, I 0/0, 44,65. — Calculé pour $C^{18}H^{34}O^2N^2I^2$: I 0/0, 45 et NO^3Ag, 7cc,2.

Tous les diiodométhylates des dérivés hydrogénés méthinés sont précipités, sans changement, de leur solution par les alcalis concentrés et ne subissent aucune décomposition même à chaud.

Bibasicité des dérivés hydrogénés.

L'existence de ces diiodométhylates prouve nettement que l'hydrogénation a augmenté la basicité du second noyau azoté, et accru sa tendance à fixer à son tour une molécule de CH^3I. L'accroissement de basicité a pu encore être mise en évidence par l'emploi d'indicateurs colorés.

Alors qu'une molécule d'éséréthol est complètement neutralisée, en présence d'hélianthine comme indicateur, par une molécule d'acide chlorhydrique, le virage de l'hélianthine ne se produit pour le dihydroéséréthol qu'après l'addition de 1 molécule 7 de HCl, virage d'ailleurs progressif qui ne se termine qu'aux abords des deux molécules.

Cette bibasicité des dérivés hydrogénés, confirmée encore par l'existence de sels acides, fixant deux molécules de HCl, n'est pas pour nous surprendre, car l'ésérine elle-même et ses dérivés non hydrogénés, sont susceptibles, dans certaines conditions, de se comporter de même.

Straus a signalé un chloroplatinate et un chloraurate, obtenus en milieu chlorhydrique très concentré, où l'ésérine jouerait le rôle d'un alcaloïde bibasique. Nous mêmes, avons préparé le

silicotungstate d'ésérine, auquel nous sommes amenés à donner la formule :

$$(12TuO^3SiO^2 2H^2O + 2C^{15}H^{21}O^2N^3 + nH^2O)$$

0gr,0708 de sulfate d'ésérine anhydre furent traités à l'ébullition par 5 cc. d'une solution d'acide silicotungstique à 5 0/0 et 55 cc. de SO^4H^2 à 1 0/0 et abandonné qq. heures au B.-M. Le précipité de silicotungstate d'ésérine fut recueilli sur filtre et lavé avec HCl à 0,4 0/0, et les eaux-mères concentrées laissèrent encore déposer un peu de silicotungstate qui fut joint au premier précipité. Par calcination de ce sel, nous avons obtenu 0gr,3113 d'acide silicotungstique.

Calculé pour $12TuO^3SiO^2 2H^2O + 4C^{15}H^{21}O^2N^3 + nH^2O$: 0.1563 d'acide silicotungstique. — Calculé pour $12TuO^3SiO^2 2H^2O + 2C^{15}H^{21}O^2N^3 + nNH^2O$: 0.3127 d'acide silicotungstique.

Dans le même ordre d'idées, signalons le sulfate de généséroline, cristallisé, F. 184°, de formule $C^{13}H^{18}O^2N^2H^2SO^4$ (*Bull. Soc. Chim.*, 1915, p. 250.

Diiodométhylation en présence d'éthylate de sodium. Diiodométhylate de dihydroésérométhol méthine.

Si on change les conditions de l'expérience, et qu'au lieu de travailler en milieu alcoolique seul, on opère en présence d'éthylate de sodium, on arrive directement à des produits diiodométhylés, très bien cristallisés, et cela, non seulement pour les dérivés hydrogénés, mais encore pour tous les dérivés de l'ésérine elle-même.

Il suffit de chauffer en tube scellé une molécule-gramme de dihydroéséroline (ou plus simplement encore de dihydroésérine, qui, pendant la réaction se scinde en méthyluréthane et éséroline hydrogénée) avec 2-3 molécules d'éthylate de sodium, en solution dans l'alcool absolu, et un grand excès de CH^3I (environ 10 mol.). Après trois heures de chauffe on évapore à siccité. Le résidu sec, défalcation faite du NaI formé, accuse une augmentation de poids correspondant à presque deux molécules de CH^3I. En reprenant ce résidu par l'eau pour éliminer le peu de corps iodé insoluble, et en purifiant, par une extraction à l'éther, cette solution aqueuse, on aboutit, après nouvelle évaporation, à un résidu pâteux que l'on reprend par l'alcool absolu. Le diiodométhylate cristallise

alors en aig. incolores, peu solubles dans l'alcool absolu, fondant à 205° avec brusque décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1024; CO^2, 01373: H^2O, 0.0531; subst. 0gr,1345 (Kjeldahl) SO^4H^2 décinormal, 5cc,03; subst., 0gr,265 AgI, 0.228. — Trouvé : C 0/0, 36.57; H 0/0, 5.76; N 0/0, 5.2; I 0/0, 46.5. — Calculé pour $C^{17}H^{32}O^2N^2I^2$: C 0/0, 37.09; H 0/0, 5.81; N 0/0, 5.1; I 0/0, 46.2

L'augmentation, accusée par l'analyse, sur l'hydroéséroline, $C^{13}H^{20}ON^2$, est donc de $C^4H^{12}OI^2$; ce qui nous indique non seulement l'addition de deux molécules d'iodure de méthyle $C^2H^6I^2$, mais encore la fixation de deux méthyles et d'un hydroxyle; ceci n'est cependant pas pour nous surprendre; en effet, en présence d'éthylate de sodium l'éserolinate de Na se méthyle immédiatement au phénol, en donnant l'éther méthylique de l'éseroline, que, par analogie avec l'*éséréthol*, nous nommons *éserométhol*. Comme l'éséréthol, ce dernier donne avec un excès de CH^3I un iodométhytate, qui, en présence d'alcooate de Na, subit une ouverture du noyau en donnant la base méthine correspondante. Cette méthine à son tour additionne CH^3I, tandis qu'une deuxième molécule d'iodure de méthyle se fixe sur l'azote pyrrolique dihydrogéné. Remarquons en outre qu'ici encore, comme pour tous les dérivés précédemment étudiés (1), l'analyse révèle l'existence d'une molécule d'eau, que l'on ne chasse pas à la dessiccation et qui pourrait être considérée comme constitutionnelle.

Le composé obtenu est donc le diiodométhylate de dihydroéserométholméthine :

$$C^{11}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH^3 \\ =N\text{-}CH^3 \\ N\text{-}CH^3 \end{array}\right. + 4\,CH^3I + H^2O + 2\,NaOC^2H^5$$

Dihydro-ésérine.

$$= C^{11}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} O\text{-}CH^3 \\ OH \\ N(CH^3)^3I \\ N(CH)^2I \end{array}\right. + CO\left\langle\begin{array}{l} NH\text{-}CH^3 \\ OC^2H^5 \end{array}\right. + 2\,NaI + C^2H^5OH$$

A titre de contrôle, nous avons vérifié ce mécanisme en opérant, dans les mêmes conditions, sur la dihydroésérineméthine, sur la dihydroéserolineméthine; et ces opérations nous ont conduit au même diiodométhylate fondant à 205°.

$$C^{11}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} OH \\ =N(CH^3)^2 \\ N\text{-}CH^3 \end{array}\right. \xrightarrow{+\,3\,CH^3I} C^{11}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ N(CH^3)^2I \\ N(CH^3)^2I \end{array}\right.$$

(1) *Ibid.*, note (IX), p. 970.

Diiodométhylates dérivés de l'ésérométhol méthine.

Lorsque au lieu de partir d'un dérivé dihydrogéné de l'ésérine, nous avons opéré sur l'ésérine elle-même, l'iodométhylation exhaustive, en présence d'éthylate de sodium, nous a conduits également à un produit fort bien cristallisé, moins soluble encore dans l'alcool éthylique que le précédent et qui, lui aussi, est un véritable diiodométhylate.

En chauffant 3 heures, au bain-marie, en solution alcoolique absolue, une molécule-gramme d'ésérine, 2 mol. 5 d'éthylate de soude et 10 mol. de CH^3I en tube scellé, on voit le tube se tapisser de jolis cristaux, qui recouvrent toute la paroi après refroidissement. Ce dérivé formé, presque insoluble dans l'alcool absolu, fut isolé par filtration, et lavé à l'alcool. Tel quel, son point de fusion est voisin de 215°. Mais recristallisé plusieurs fois dans l'eau, il fond alors, en se décomposant brusquement, à 235° (1).

Le rendement est très satisfaisant.

Analyse. — Subst., 0gr,2058; CO^2, 0gr,2969; H^2O, 0gr,1129; subst., 0gr,2043; CO^2, 0gr,2966; H^2O, 0gr,1123; subst., 0gr,1062; CO^2, 0gr,1554; H^2O, 0gr,0604; subst., 0gr,1319 Kjeldahl SO^4H^2 décinormal, 4cc.65; subst., 0gr,1518 Kjeldahl SO^4H^2 décinormal, 5cc,04; subst., 0gr,0065 Dumas N, 3cc,6 à 21 et 758°; subst., 0gr,156, AgI, 0gr,126; subst., 0gr,153, AgI, 0gr,125.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C 0/0.....	39.35	39.59	39.92	»	»
H 0/0.....	6.10	6.11	6.25	»	»
N 0/0.....	»	»	»	4.94	4.62

	VI.	VII.	VIII.	Calculé pour $C^{19}H^{30}O^2N^2I^2$.	Calculé pour $C^{19}H^{34}O^3N^2I^2$.
C 0/0.....	»	»	»	39.45	39.58
H 0/0.....	»	»	»	6.23	5.90
N 0/0.....	4.83	»	»	4.85	4.86
I 0/0.....	»	43.65	44	43.94	44.08

(1) Ce composé est certainement le même que celui que Stedman eut entre les mains (*Journ. of Chem. Soc.*, t. **119**, p. 891) en 1921, au cours de l'action de CH^3I, en présence d'éthylate de soude, sur l'iodométhylate d'éséroline, dans un courant d'hydrogène, mais auquel, par suite d'un dosage erroné d'azote, il assigna la formule $C^{10}H^{17}ON^2I$ et le considéra comme un produit dégradé de l'éséroline, dont l'existence aurait infirmé toutes les hypothèses de constitution jusqu'alors envisagées. Mais, comme nous l'avons mentionné au début de cette note, MM. Barger et Stedman sont revenus d'eux-mêmes sur leur erreur et aboutissent pour ce composé à la même formule et au même mécanisme explicatif que nous. (*Journ. of Chem. Soc.*, 1923, p. 758.)

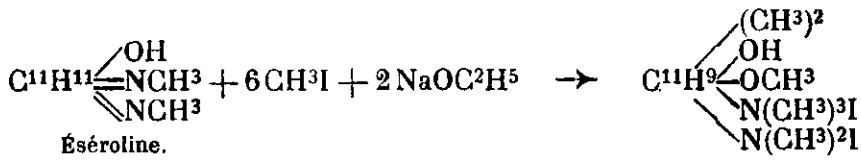
La différence en hydrogène, entre les deux formules :

$$C^{19}H^{36}O^2N^2I^2 \text{ (I)} \quad \text{et} \quad C^{19}H^{34}O^2N^2I^2 \text{ (II)}$$

n'est pas assez marquée pour nous permettre de nous prononcer plutôt pour l'une que pour l'autre. Quoique nos analyses semblent plaider pour la première, le mécanisme de la réaction ferait plutôt pencher vers la seconde, à moins d'admettre une réduction qui ne pourrait se produire qu'au dépens de l'alcool.

Mais en tous les cas, comme l'indiquent les chiffres de cette analyse, et, suivant un mécanisme complètement identique à celui que nous avons décrit pour la dihydroésérine, il y a eu successivement désuréthanisation de l'ésérine, méthylation du groupe phénolique libéré, formation de la base méthine et iodométhylation double des deux azotes tertiaires. De plus, on est obligé d'admettre ici pour arriver à la formule brute qui ressort des dosages, non seulement l'adjonction de H^2O, comme pour le dérivé hydrogéné correspondant, mais encore en outre de C^2H^6, soit de deux CH^3 si l'on adopte la formule I, ou de C^2H^4 pour la formule II, soit de C^2H^5 comme alcoolate.

Nous avons pu ici également vérifier notre hypothèse de formation de ce corps, et par suite sa constitution, en opérant successivement sur l'éséroline, sur l'iodométhylate d'éséroline, et sur l'éther méthylique de l'éséroline, l'ésérométhol, que nous avons spécialement préparé à cet effet, en méthylant l'ésérine, en présence d'éthylate de soude, par le toluènesulfonate de méthyle. Tous ces trois dérivés nous ont conduits, par iodométhylation exhaustive, identiquement à ce diiodométhylate fondant à 235° :



Éséroline.

Ce composé se comporte, vis-à-vis des alcalis fixes, comme tous nos dérivés de l'éséroline dont la fonction phénolique est éthérifiée : il ne rougit plus et sa solubilité n'est pas influencée par les alcalis dilués. Véritable diiodométhylate, il ne cède pas son iode aux carbonates ni même aux alcalis fixes. Après précipitation par un excès de soude concentrée, on le retrouve avec son point de fusion et tous ses autres caractères.

Nous nous sommes d'abord demandé si les groupements C^2H^6 (ou C^2H^4) et H^2O ne figuraient pas sous forme d'alcoolate. Comme nous l'exposerons, en effet, dans une note prochaine. nos bases méthines donnent facilement des alcoolates. Sans être complètement affirmatifs nous croyons devoir écarter cette hypothèse, car l'iodométhylation effectuée au sein de l'alcool propylique, en présence de propylate de soude, nous a conduits aussi, quoique avec un très mauvais rendement, à un composé que nous n'avons pu analyser, mais dont les constantes physiques semblent identiques à celles du composé obtenu dans l'alcool éthylique. Nous devons cependant reconnaître qu'en utilisant l'alcool méthylique et le méthylate de soude nous ne sommes pas parvenus à isoler de diiodométhylate cristallisé, pas plus d'ailleurs qu'en opérant avec de la soude alcoolique.

Ajoutons, par contre, ce qui nous paraît très important pour l'étude de la constitution de ce corps, qu'il ne s'hydrogène plus par Zn et HCl.

En traitant en effet $0^{gr},1$ de ce diiodométhylate par 2 cc. de HCl au tiers et $0^{gr},1$ de Zn, à froid d'abord, puis au bain-marie pour terminer la réduction, sans laisser cristalliser le chlorozincate peu soluble, on obtient, après filtration, une solution acide, dont il est facile d'isoler, par un traitement approprié, le diiodométhylate initial (P. F. 235°).

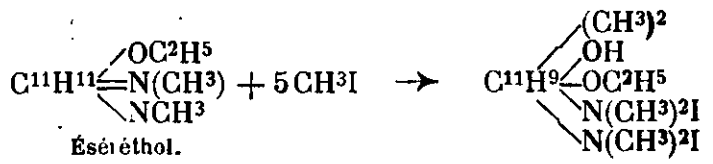
En utilisant la méthode décrite par l'un de nous (1), pour déterminer la quantité de H fixée pendant une réduction, nous avons pu confirmer le résultat négatif de notre première expérience : ce composé ne se réduit plus par Zn et HCl, comme tous nos dérivés ésériniques. *La double liaison doit donc y avoir disparu.* En rapprochant ce fait de la formule brute trouvée, et de la différence de méthylation observée en partant de l'ésérine ou de l'hydroésérine, nous supposons que c'est au niveau de la double liaison que se sont fixés les 2 CH^3 supplémentaires (avec ou sans départ de H^2), fixation qui n'a pu se produire dans les dérivés hydrogénés, par suite de l'absence même de cette double liaison.

Diiodométhylate dérivé de l'éséréthol méthine.

Si notre conception était exacte, l'éséréthol et l'éséréthol méthine devaient tous deux, par iodométhylation exhaustive, donner

(1) *Ibid.*, 1918, p. 356.

l'homologue immédiatement supérieur au diiodométhylate précédemment décrit :



L'expérience a pleinement confirmé cette prévision.

L'éséréthol ainsi que l'éséréthol méthine, traités en présence de 2 mol. d'éthylate de soude en solution alcoolique absolu, par CH^3I en excès, ne fournissent pas de cristallisation immédiate, comme dans le cas de l'éséroline, mais en reprenant le résidu d'évaporation par l'alcool absolu, on arrive fort bien à obtenir de jolis cristaux fondant vers 207° (1), en se décomposant brusquement, et plus solubles dans l'alcool que leur homologue inférieur (I = 42.23 0/0). Nous hésitons également ici entre les deux formules $C^{20}H^{38}O^2N^2I^2$ et $C^{20}H^{36}O^2N^2I^2$.

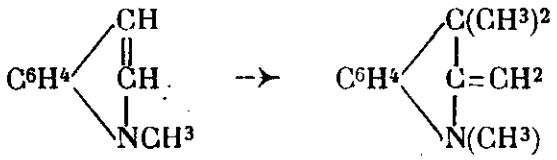
En résumé, le faisceau de ces diverses expériences converge bien vers un mécanisme unique de formation de ces diiodométhylates complexes. L'identité des produits de méthylation exhaustive obtenus à partir de la dihydroéséroline et de la dihidroéséroline méthine d'une part, de l'éséréthol et de l'éséréthol méthine, d'autre part, prouve péremptoirement que le composé final est un diiodométhylate d'une base *méthine*. L'ésérine, l'éséroline et son iodométhylate, et l'ésérométhol donnant également naissance au même diiodométhylate ultime, le *groupement phénolique OH* s'y trouve nécessairement aussi *méthylé*, ainsi d'ailleurs que le démontre encore l'homologie obtenue en partant de l'éséréthol.

Enfin, le fait que les dérivés dihydrogénés fixent deux carbones de moins que les dérivés non hydrogénés correspondants, plaide en faveur d'une addition de 2 groupes méthyles au niveau de la double liaison. La constatation que nous avons faite d'autre part que ces iodométhylates ne se réduisaient plus par Zn et HCl confirme encore notre hypothèse.

La nature même de cette double liaison semble donc à son tour éclaircie par ces deux séries d'expériences : augmentation de la basicité du deuxième azote dans les composés hydrogénés, fixation des méthyles à son niveau, tout paraît concorder à assigner comme

(1) Dans leur dernier travail, MM. Barger et Stedman ont également préparé ce dérivé (P. F. 208°) auquel ils assignent la formule $C^{20}H^{30}O^2N^2I^2$.

siège de ce groupement non saturé le noyau pyrrolique. La méthylation ultime de nos composés rappellerait en quelque sorte la méthylation extensive de l'indol et des pyrrols décrite par Fischer, par Ciamician et interprétée finalement par Brunner (1) et par Plancher (2) comme composés polyméthylés de l'indoline d'après le schéma :



Cependant cette analogie se trouve contredite par le fait qu'en partant de l'éthésérolène, nous ne sommes plus arrivés à obtenir d'autre dérivé qu'un simple iodométhylate sans aucune adjonction de groupes méthyles.

$0^{gr},24$ d'éthésérolène furent traités, en tube scellé, au bain-marie, en présence de 3 cc. de $NaOC^2H^5$ normal, en solution dans l'alcool absolu, par 1 gr. de CH^3I, pendant 5 heures. Il se forme, à côté de beaucoup de goudron, un iodométhylate, que nons avons chauffé à l'ébullition avec une solution de soude concentrée. Par distillation nous avons régénéré l'éthésérolène primitif (P. F. 48°). Ce corps ne se méthyle donc pas dans le noyau, à l'encontre du N-méthylindol.

Nous ne pouvons donc pas considérer comme entièrement élucidé par la formation « d'indolines », ce problème de la méthylation exhaustive.

Par ailleurs l'hypothèse d'un groupement OC^2H^5 se heurte également à quelques contradictions : il devient notamment difficile d'expliquer pourquoi dans toute la série hydrogénée on ne constate pas de fixation de groupement C^2H^5. Également délicate devient l'interprétation de la disparition de la réductibilité de nos dérivés ésériniques dans ces diiodométhylates et la stabilité de ces corps à l'ébullition en milieu acide.

La question, pour nous, demeure donc ouverte, de même que le choix entre les formules H^{34} et H^{36}; nous reviendrons prochainement sur ce sujet.

Il est néanmoins une conclusion intéressante que nous avons déjà le droit de tirer de nos expériences, à savoir que, soit par hydrogénation, soit par méthylation ultime au niveau de la double

(1) *D. ch. G.*, 1898, p. 614.
(2) *Ibid.*, 1898, p. 1789.

liaison, qui disparaît de ce fait, dans les deux cas c'est après la transformation préalable de notre alcaloïde primitif en une base saturée que la diiodométhylation devient facile, et conduit à des corps stables et bien cristallisés.

Nous verrons dans une de nos prochaines notes que les composés de la génésérine se comportent tout à fait différemment.

N° 87. — Réactions des sulfocyanates sur les sels ferriques et des sels ferriques sur les sulfocyanates; par J. CLARENS.

(12.6.1923.)

Un travail sur ce sujet, de MM. J. F. Durand et K. C. Bailey, communiqué dans la séance du 16 décembre 1922 de la Section de Toulouse de la Société chimique et inséré au *Bulletin* (4), t. 33, p. 654, attire l'attention sur la complexité de ces réactions et l'incertitude qui peut en résulter. Leur importance et aussi le désir de mettre au courant des derniers perfectionnements de la chimie analytique une deuxième édition actuellement en préparation, de ma « Méthode d'Analyse qualitative » m'ont fait reprendre cette étude. Les conclusions auxquelles je suis arrivé différant notablement de celles formulées par MM. J. F. Durand et K. C. Bailey, je crois utile de les rapporter sommairement.

Lorsqu'on traite une solution très étendue d'un sel ferrique par un excès d'une solution d'un sulfocyanate alcalin il se produit une coloration rouge. Ajoutons quelques centimètres cubes d'éther et agitons : la couche d'éther aqueuse qui surnage dissout la plus grande partie du sulfocyanate ferrrique formé et se colore en rouge violacé. Ajoutons maintenant du chlorure ferrique en agitant entre chaque addition. La couche d'éther se décolore peu à peu et il arrive un moment où elle est incolore, la couche aqueuse sous-jacente étant colorée en rouge orangé.

Il est évident que, du fait de l'addition de chlorure ferrique le sulfocyanate a été modifié, est devenu autre chose. La première hypothèse qui se présente à l'esprit est qu'il y a eu oxydation du radical sulfocyanate. Essayons de la vérifier : lorsqu'on traite une solution de sulfocyanate par du permanganate de potassium il se dégage de l'acide cyanhydrique et le soufre est oxydé en acide sulfurique.

Première constatation : pendant l'addition du sel ferrique, on ne constate pas de dégagement d'acide cyanhydrique.

Deuxième constatation, un peu plus compliquée : partons d'une

solution de sulfocyanate de potassium préalablement comparée à une solution titrée de permanganate; en l'espèce, une solution pour laquelle 10 cc. exigent $9^{cc},95$ de MnO^4K $n/10$. Traitons 10 cc. de cette solution par un excès de chlorure ferrique (10 autres cc. traités par la même quantité de ce réactif ne colorent pas l'éther avec lequel on les agite). Dans la solution orangée obtenue on précipite le fer par un excès d'ammoniaque ; on filtre ; on lave en joignant les eaux de lavage au liquide filtré; on acidifie la solution obtenue et on la traite par du $KMnO^4$ $n/10$. L'oxydation se fait facilement; il se dégage de l'acide cyanhydrique et on emploie $9^{cc},7$ de liqueur titrée. Si donc il y a eu oxydation du radical sulfocyanate, elle a été minime ($9^{cc},95$-$9^{cc},7 = 0^{cc},25$ évaluée en $KMnO^4$ $n/10$). Il est évident qu'il est inutile d'essayer de constater la présence d'hydrate ferreux, témoin de cette oxydation, dans le précipité obtenu par l'ammoniaque. La légère différence entre les deux volumes ci-dessus de la solution de permanganate serait-elle due à l'adsorption d'une petite quantité du radical sulfocyanate par l'hydrate ferrique? Cette explication ne peut être retenue car le précipité dissous dans un acide étendu donne une solution qui se colore en rose par addition d'une seule goutte de la solution de $KMnO^4$.

Il est donc probable qu'il y a eu oxydation, mais oxydation très légère (au plus de 3 0/0 de la quantité en expérience) et par suite insuffisante pour expliquer la disparition totale du sulfocyanate ferrique.

La solution qu'on obtient après traitement du sulfocyanate par un excès de chlorure ferrique, précipitation du fer par l'ammoniaque, filtration et addition d'un acide se colore à nouveau en jaune orangé par le chlorure ferrique, la coloration ne passant pas dans l'éther; abandonnée quelque temps à elle-même puis traitée alors par le chlorure ferrique, quelques gouttes, *elle donne à nouveau la réaction des sulfocyanates*, c'est-à-dire que, agitée avec de l'éther, elle colore ce dernier en rose; si nous remarquons de plus que l'oxydation de cette solution donne un dégagement d'acide cyanhydrique comme l'oxydation de sulfocyanate dont elle provient, et exige la même quantité de $KMnO^4$ sensiblement que l'oxydation directe du volume de solution de sulfocyanate qui lui a donné naissance, nous pouvons penser avec beaucoup de raison que les proportions du S et du groupement HCN doivent être les mêmes dans le nouveau composé et dans le sulfocyanate primitif.

Or, il existe un acide disulfocyanique $(CNSH)^2$, qui s'obtient par

action des solutions alcalines concentrées sur l'acide persulfocyanique. J'ai préparé de l'acide persulfocyanique par action d'un courant de HCl sur une solution concentrée de sulfocyanate de potassium. La poudre jaune obtenue a été traitée par une solution concentrée de potasse. La bouillie obtenue est acidifiée par HCl puis filtrée. La solution filtrée encore un peu jaune est agitée avec de l'éther qui dissout, en se colorant en jaune, les produits persulfocyaniques y subsistant encore. La solution aqueuse sous-jacente incolore *donne les mêmes réactions* que la solution provenant du traitement du sulfocyanate par un excès de sel ferrique : même teinte jaune orangé insoluble dans l'éther, par $FeCl^3$; transformation partielle en sulfocyanate au bout d'un certain temps.

Sous l'influence du sel ferrique il se produit donc vraisemblablement une nouvelle association moléculaire qui subsiste quelque temps après élimination du sel ferrique et finit par se résoudre à nouveau, en molécules séparées d'acide sulfocyanique.

Conclusions : 1° Il n'y a rien à modifier à la technique universellement admise pour la recherche de l'ion Fe^{III} par les sulfocyanates alcalins (excès de sulfocyanate, acidification de la liqueur).

2° Le sulfocyanate ferrique pourra toujours être rassemblé par l'éther aqueux dans lequel il est beaucoup plus soluble que dans l'eau. Sa prétendue insolubilité affirmée par MM. J. F. Durand et K. C. Bailey tient à une interprétation défectueuse de l'expérience suivante : une solution de sulfocyanate ferrique dans l'éther agitée avec de l'eau, acidulée pour éviter l'hydrolyse, se décolore entièrement, tandis que l'eau se colore, mais en jaune orangé : l'éther a apporté des quantités équivalentes de fer et du radical sulfocyanique; nous sommes dans des conditions défavorables à la production du sulfocyanate ferrique qui nécessite un excès de sulfocyanate ; par suite, l'éther aqueux reste incolore non pas parce qu'il ne dissout pas, en présence d'eau, le sulfocyanate ferrique, mais parce que ce dernier n'existe pas ; par contre, la coloration de l'eau indique la formation de disulfocyanate jaune orangé. Pour compléter la démonstration, partageons également les deux phases, eau et éther, entre deux tubes. Dans l'un, versons du chlorure ferrique ; l'éther surnageant reste incolore et l'eau se colore en jaune orangé plus foncé par suite de la formation plus marquée de disulfocyanate. Dans l'autre tube ajoutons du sulfocyanate de potassium, il y a partage du fer entre le radical disulfocyanique existant déjà et le radical sulfocyanique que nous

ajoutons. Le sulfocyanate ferrique ainsi formé se dissout dans l'éther en le colorant en rouge, y démontrant ainsi sa solubilité.

3° Les colorations dues à l'action sur les sels ferriques, d'autres radicaux acides (acétique...) possibles dans les solutions :

a) ou ne se produisent pas en milieu acide ; il est donc plus simple d'opérer en milieu acide que d'étudier l'action d'une multitude de réactifs organiques sur la coloration produite.

b) ou se produisent encore en milieu acide, mais ne peuvent être confondues avec la coloration du sulfocyanate ferrique soluble en rouge violacé dans l'éther. C'est le cas des iodures signalé par MM. J. F. Durand et K. C. Bailey. On sait qu'il est classique de rechercher les iodures en particulier dans les urines par l'addition de quelques gouttes de $FeCl^3$. Il se produit de l'iode qu'on rassemble par le chloroforme généralement ; on ne peut évidemment confondre de l'iode avec du sulfocyanate ferrique qu'avec beaucoup de bonne volonté et, en fait, je ne me souviens pas d'avoir eu à rectifier une semblable erreur.

N° 88. — Nouvelles réactions microchimiques caractéristiques pour la séparation de l'antimoine et de l'étain ; par M. Andréi P. ORTODOCSU et Mlle Marcelle RESSY.

(18.5.1923.)

Par son mode opératoire simple et rapide, et portant sur des quantités de matières infimes, l'analyse qualitative microchimique offre de grands avantages, sur l'analyse par voie humide, au point de vue de la sensibilité.

C'est là une idée originale que celle qui a servi de base aux premières recherches d'analyse microchimique, et cela uniquement pour faciliter le contrôle et donner un caractère de plus haute précision à l'analyse par voie humide.

Cette raison nous a poussé à entreprendre des recherches, en particulier sur les réactions microchimiques pouvant caractériser à la fois deux corps du même groupe, à savoir : l'étain et l'antimoine.

Les réactions microchimiques jusqu'ici employées pour ces deux corps ne sont pas très sensibles. Ce sont, en effet, celles, soit de l'acide oxalique, soit de l'acide tartrique, soit du pyroantimoniate de Na pour l'antimoine.

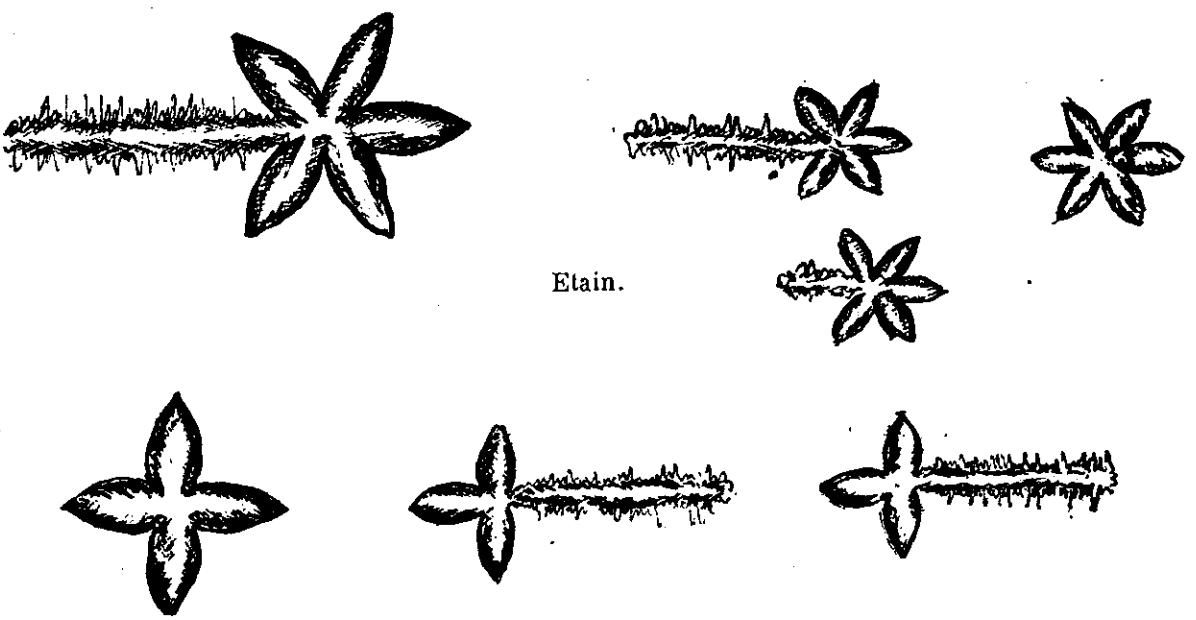
Soit du chlorure mercurique, soit de l'acide oxalique pour l'étain.

A moins qu'elles ne soient trop coûteuses, c'est, par exemple, l'emploi du chlorure aurique pour l'étain.

Une autre est meilleure que toutes celles déjà citées, c'est la caractérisation de l'antimoine par le chlorure de glucinium.

Après différents essais, nous sommes arrivés à trouver un réactif plus commun et bon marché, c'est le chlorure de sodium. Il a en outre l'avantage considérable de pouvoir servir à caractériser en même temps les deux corps, étain et antimoine, qui sont en effet deux métaux que l'on caractérise difficilement ensemble.

Les réactions sont d'autant plus sensibles que les solutions sont plus diluées; en particulier, en opérant sur le chlorure d'antimoine et le chlorure d'étain en milieu chlorhydrique, nous avons obtenu de très beaux cristaux caractéristiques et différents pour les deux métaux, tels que :



Etain.

Antimoine.

en forme de croix pour l'antimoine; en forme d'étoiles à 6 branches pour l'étain.

Le mode opératoire pour l'obtention de ces cristaux est le suivant :

On met bord à bord, sur une lamelle de verre, une goutte d'une solution de chlorure de sodium et une goutte de la liqueur à essayer, on les réunit lentement et on amène à siccité.

Nous avons obtenu des cristaux volumineux quand la concentration du chlorure de sodium était de 17 grammes environ par litre, et que les concentrations des solutions de chlorure étaient :

De 270 grammes par litre pour l'antimoine;

De 200 grammes par litre pour l'étain.

Les cristaux obtenus ne sont donnés par aucun autre métal, ce que nous avons pu constater par l'étude de l'action du chlorure de sodium sur tous les métaux connus.

Ces cristaux sont d'ailleurs stables dans de très larges limites de température et de concentration, ce qui est un point appréciable. Cependant, si les concentrations viennent à dépasser les chiffres suivants :

NaCl	18	grammes par litre
$SnCl^2$.....	200	—
$SbCl^3$.....	300	—

les cristaux sont plus difficiles à distinguer, mais aussitôt que les solutions sont diluées, les cristaux obtenus sont très nets.

La sensibilité est assez forte :

Antimoine.....	mmg 0,06	pour Sb
Étain	0,08	— Sn

ceci avec le grossissement 100 pour le microscope.

Les formules des composés obtenus ont été établies par dosages, sur les cristaux obtenus avec des liqueurs de concentrations différentes.

Ce sont : $SbCl^5$, NaCl, dans les dosages de l'antimoine.

$2SnCl^2$, 3NaCl, dans les dosages de l'étain.

Les quantités de corps à doser ont été obtenues par cristallisation dans un cristallisoir.

Nous avons dosé l'antimoine et l'étain par volumétrie à l'aide de l'iode.

Le Cl a été dosé par l'azotate d'argent.

Analyse de $SbCl^5NaCl$. — 1) Subst., 0gr,982; H, 0gr,327; Sb 0/0, 33.30. — Théorie : H 0/0, 33.74. — 2) Subst., 1gr,58; ClAg, 3gr,72; Cl, 0gr,921; Cl 0/0, 58.29. — Théorie : Cl 0/0, 59.79. — 3) Na 0/0, 6.47. — Théorie : Na 0/0, 6.657.

Analyse de $2SnCl^2$, 3NaCl. — 1) Subst., 1gr,240; Sn, 0gr,512; Sn 0/0, 41.30. — Théorie : Sn 0/0, 42.60. — 2) Subst., 1gr,542; ClAg, 2gr,71; Cl 0/0, 0,67; Cl 0/0, 43.45. — Théorie : Cl 0/0, 44.78. — 3) Subst., 100 gr.; Na 0/0, 13.92. — Théorie : Na 0/0, 12.61.

Si les solutions sont très diluées, les cristaux sont plus petits, mais pourtant nettement de la forme décrite.

Ces réactions offrent l'avantage d'être rapides, faciles à recon-

naître, possèdent une grande sensibilité et permettent de caractériser l'antimoine et l'étain dans une même solution.

Il est à remarquer qu'elles peuvent servir également au dosage du sodium.

N° 89. — Sur la recherche de la pyridine; par A. GORIS et A. LARSONNEAU (1).

(16.5.1923.)

Dans le *Chemiker Zeitung*, 1922 (septembre), t. **46**, p. 877, nous trouvons une note de M. F. Lehner sur la « Recherche qualitative de la pyridine ». Des analyses de cette note ont été reproduites par différents périodiques français et étrangers et notamment dans les : *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. **34**, p. 605; *Bulletin des Sciences pharmacologiques* 1923, t. **30**, p. 189; *Pharmaceutical Journal*, 1922, t. 105, p. 303; *Chemical Trade Journal and chemical Engeneer* 1922 (octobre), p. 456.

Dans le numéro de novembre 1921 du *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, nous avions indiqué cette méthode pour la caractérisation de la pyridine (à la dose de 1/400.000) basée sur la propriété, déjà connue, que possède la pyridine de se combiner à l'aniline en présence du bromure de cyanogène pour donner de l'α-anilido-phényl-di-hydropyridinium.

L'analyse de ce travail a paru dans le *Bulletin de la Société chimique* du mois de mars 1922, t. **31**, p. 511.

Nous voulons bien croire que M. Lehner n'a pas eu connaissance de notre travail et de l'analyse parue dans le *Bulletin de la Société chimique* et pour lequel la priorité ne saurait être contestée.

N° 90. — Préparation des métaux alcalins, par M. BUOU.

(16.4.1923).

Le procédé décrit par M. L. Hackspill (*Bull. Soc. chim.*, 1911, p. 447) peut être modifié de la manière suivante : L'appareil est monté comme il est dit dans le mémoire précité, mais le vide y est fait d'une manière incomplète au moyen d'une simple trompe à eau par l'intermédiaire d'un tube desséchant. On chauffe

(1) A. Goris et A. Larsonneau. Caractérisation de petites quantités de pyridine. *Bull. Sc. Pharm.*, 1921, t. **28**, p. 497.

électriquement jusqu'à 350°, température à laquelle un abondant dégagement gazeux se produit. Lorsque ce dégagement est terminé, ce qui se voit au manomètre qui retombe aux environs de 20 mm., on sépare l'appareil de la trompe par scellement d'un étranglement ménagé sur le tube abducteur, ou par fermeture d'un robinet. La température est ensuite élevée progressivement jusqu'à 800°, le métal alcalin se dégage et est rassemblé dans l'ampoule, le rendement n'est que très légèrement diminué.

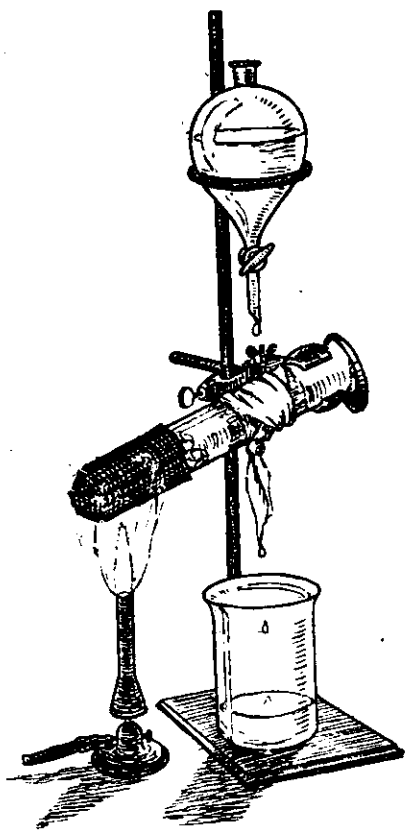
Ainsi modifié ce procédé ne nécessite plus l'emploi d'une pompe à vide élevé, il peut fournir une instructive manipulation pour les étudiants déjà exercés. Il est à tous points de vue incomparablement plus avantageux que le procédé Erdmann.

(Institut de chimie de Strasbourg.)

N° 91. — Sur la sublimation du chlorure d'aluminium; par Einar BIILMANN.

(10.4.1923.)

On sait que pour la préparation du triphénylméthane, du chlorure de triphénylméthyle et d'autres corps, qui sont obtenus par le procédé Friedel-Crafts, il est très avantageux ou même de rigueur de se servir d'une préparation de chlorure d'aluminium récemment sublimé. Si l'on pratique la sublimation à l'aide d'un tube chauffé dans un fourneau ou d'une cornue chauffée, il arrive trop souvent que les parties non chauffées de l'appareil s'obstruent par condensation du chlorure d'aluminium.



Si l'on chauffe sur un bec Bunsen un peu de chlorure d'aluminium dans une éprouvette, on observe que le sel se vaporise déjà à une température assez basse et que les vapeurs se condensent sur les parois de l'éprouvette immédiatement au-dessus de la partie chauffée. La sublimation est très rapide et presque complète. Pour la sublimation du chlorure on peut se servir du dispositif très simple indiqué dans la figure. Le support

porte une éprouvette qui a 35 mm. de largeur sur 180 mm. de longueur. La partie inférieure de l'éprouvette est entourée d'un cylindre formé d'une toile métallique en fer, qui a pour but de préserver l'éprouvette contre un échauffement trop fort. La partie supérieure de l'éprouvette est entourée d'une bande d'étoffe de coton, et sur l'ouverture de l'éprouvette est mis un couvercle en fer-blanc.

L'éprouvette est chargée avec 40 gr. de chlorure d'aluminium brut. On chauffe au bec Bunsen, et la bande de coton entourant la partie supérieure sert de réfrigérant, quand on l'humecte avec de l'eau froide tombant goutte à goutte de l'entonnoir (voir figure).

La durée de l'opération est d'environ 20 minutes. Le rendement du produit sublimé est 37-38 g.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 92. — Sur un dispositif pour l'épuisement continu de solutions par des solvants sans emploi de la chaleur; par MM. M. JAVILLIER et L. DE SAINT-RAT.

(25.5.1923).

Pour extraire un corps d'un milieu où il se trouve en solution aqueuse, on recourt souvent à l'épuisement de la solution par agitation avec un solvant volatil non miscible à l'eau. On utilise dans ce but l'ampoule à robinet dont chacun connaît le mode d'emploi. Cette méthode n'est pas sans inconvénients pratiques. D'une part, la rapidité d'extraction étant fonction du coefficient de partage du corps à extraire entre les deux liquides en présence, l'extraction, dans le cas où ce coefficient n'est pas largement en faveur du deuxième solvant, traîne en longueur, même lorsqu'on met un notable excès de celui-ci et qu'on le renouvelle souvent. D'autre part, il se fait souvent des émulsions qui ne se résolvent que difficilement et après un repos très prolongé.

On a construit des appareils dits « à perforation » qui ont pour but de remédier à ces inconvénients, tel celui qui a été décrit récemment par MM. Fayolle et Lormand. Dans ces appareils le solvant contenu dans un ballon est porté à l'ébullition; sa vapeur se condense dans un réfrigérant et le liquide tombant gouttes par gouttes dans la liqueur à extraire, entraîne les principes qu'il doit dissoudre. La solution du corps extrait retourne au ballon par un dispositif approprié. L'extraction est ainsi continue, ne néces-

site qu'un volume limité de solvant et ne provoque aucune émulsion.

Malgré les avantages indéniables que présentent les appareils de ce type, ils ne répondent pas toujours à tous les besoins. Il convient d'observer, en effet, que la solution, dans le solvant volatil, du corps extrait reste maintenue pendant toute la durée de l'opération à une certaine température, celle qui convient à la volatilisation du solvant.

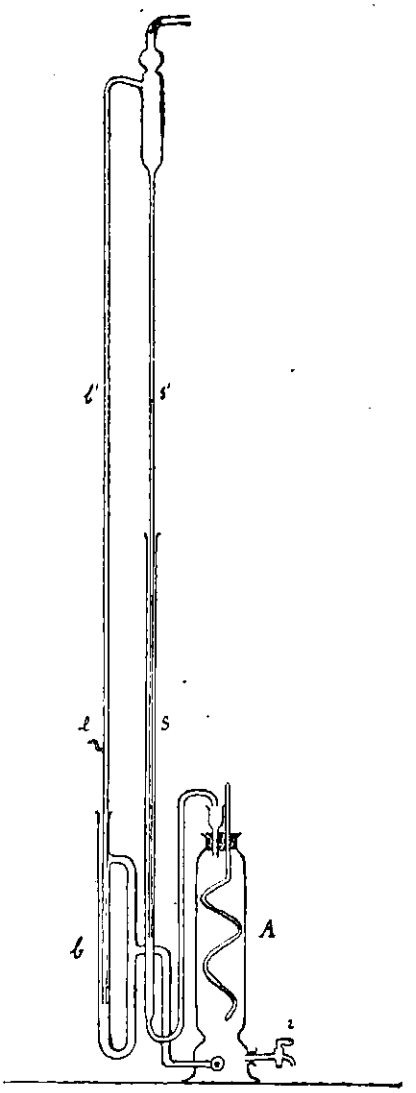
Si le liquide soumis à l'extraction est acide ou alcalin, de petites quantités d'acide ou d'alcali peuvent se trouver entraînées par le solvant volatil, si bien que la matière extraite se trouve soumise, à chaud, à l'action du réactif acide ou alcalin.

Si l'action de la chaleur et celle d'une trace d'acide ou d'alcali sont, dans la majorité des cas, sans importance, il est cependant des circonstances exceptionnelles où il importe de les éviter. C'est une de ces circonstances que nous avons rencontrée au cours de recherches faites dans ces dernières années sur des pigments dérivés de la bilirubine. Nous avons dû, dans ces manipulations délicates, extraire de liquides facilement émulsionnables des corps très peu solubles — même dans leur meilleur solvant, le chloroforme, — très altérables par la chaleur, par la lumière et la plupart des réactifs. C'est dans ce but que nous avons construit un appareil à perforation d'un type nouveau où la circulation du solvant est assurée non par volatilisation et condensation, mais par aspiration au moyen de la trompe à eau. Bien que l'emploi d'un tel dispositif ne soit indiqué que dans des circonstances exceptionnelles, nous allons donner la description de notre appareil.

Il est constitué par une éprouvette A, analogue à celles que l'on emploie pour dessécher les gaz, possédant à sa partie inférieure deux tubulures : à l'une est adapté un robinet *r*, à l'autre un tube qui est en relation avec un autre tube en forme de *b*. Le bouchon qui ferme l'éprouvette à sa partie supérieure livre passage à un agitateur et à un entonnoir. Au-dessus de celui-ci débouche un tube en forme de S. Enfin, dans les branches parallèles des tubes *b* et *s*, plongent respectivement les deux branches *b'* et *s'* d'un tube en U très allongé (80 cm. de hauteur) et renversé qui possède à sa partie supérieure un réservoir que l'on peut mettre en relation avec une trompe à eau. En *l* se trouve un petit tube effilé et ouvert.

Le liquide à traiter et le chloroforme dont nous nous servons comme agent d'extraction sont introduits dans l'éprouvette A.

Le chloroforme est au fond du récipient et remplit le tube en *b* jusqu'à une certaine hauteur, — cette hauteur se trouvant réglée par celle de la colonne liquide contenue dans l'éprouvette et le poids spécifique du chloroforme. On remplit également le tube *s* de chloroforme jusqu'au niveau supérieur de la petite branche. Si l'on crée alors avec la trompe une légère aspiration, il y a ascension du chloroforme et grâce au tube latéral effilé une petite rentrée d'air se produisant, chaque bulle entraîne dans la branche *b'* une petite colonne de chloroforme. C'est, en somme, le mécanisme du remontage du mercure dans la trompe à vide. On a ainsi un chapelet de bulles d'air et de chloroforme: ce dernier atteint alors le réservoir d'où il redescend dans la branche S'. Le chloroforme se rassemble dans le tube en S et, si l'on a eu soin de donner à la partie courte de celui-ci un diamètre convenable, il se comporte à la façon d'un siphon qui serait périodiquement désamorcé et le chloroforme tombe en fines gouttelettes dans le liquide à extraire. Il se rassemble à la partie inférieure de l'éprouvette A et remonte à nouveau. A chaque passage, le chloroforme dissout de la substance à extraire et l'opération se poursuit presque sans surveillance. Lorsque le chloroforme ne dissout plus rien (le robinet permet de faire des prélèvements et l'on peut par conséquent apprécier la saturation progressive du solvant), on le remplace par du chloroforme neuf.



Cette appareil nous a rendu service dans les recherches auxquelles nous faisons allusion. On pourrait être tenté de lui reprocher sa fragilité; celle-ci est moindre qu'on le pourrait penser; tous les tubes étant libres ils possèdent une certaine élasticité qui diminue considérablement les chances de rupture. Un reproche plus sérieux à adresser à notre technique, réside dans la perte de chloroforme qui résulte du mécanisme même d'entraînement de ce

solvant. Nous arrêtons le chloroforme volatilisé en interposant entre l'appareil et la trompe un flacon de Wolff contenant du crésol où le chloroforme se dissout et d'où on peut le régénérer. Il est aussi permis de craindre qu'au cours de l'ascension de la solution chloroformique dans la branche *b'*, la matière dissoute ne s'oxyde au contact de l'air. En fait, cette oxydation est négligeable. Nous avons fait des essais avec du pyrogallol et avec de l'hydroquinone et constaté que l'oxydation ne se produit pas dans la liqueur chloroformique; elle se produit dans la liqueur aqueuse qui se teinte légèrement avec le temps.

Nous pensons que notre dispositif peut trouver son application pour l'extraction de certains principes immédiats très altérables. Il peut aussi servir dans d'autres circonstances, par exemple pour la recherche de la saccharine dans les vins par une méthode analogue à celle qu'emploient Von Heide et W. Lohmann. Dans ce cas, on emploierait l'éther comme solvant et c'est le vin que l'on soumettrait à la circulation continue; en traversant la couche d'éther, le vin abandonnerait à celui-ci la saccharine recherchée. Dernièrement, nous avons conseillé notre dispositif pour l'obtention en un temps court d'une liqueur de Schweitzer très active. La tournure de cuivre était placée dans l'éprouvette et la solution ammoniacale était soumise à une circulation continue. On a obtenu en 3 à 4 heures un réactif doué d'un grand pouvoir dissolvant vis-à-vis de la cellulose. Il est facile de rapporter à la circulation continue de la liqueur aqueuse en large contact avec l'air l'activité qu'elle a rapidement acquise.

N° 93. — Un four électrique à enroulement intérieur, de construction rapide et peu coûteuse; par M. Hubert FORESTIER.

(12.5.1923.)

Dans une récente communication sur les fours dans le vide, MM. G. Chaudron et M. Garvin ont signalé l'emploi du four électrique à enroulement intérieur et indiqué un procédé qui en permet la fabrication rapide au moyen d'un moule démontable.

Ce mode de chauffage présente entre autres avantages celui d'exposer directement le corps chauffé au rayonnement des fils et de réduire ainsi l'inertie thermique de l'appareil. Nous avons pensé à réaliser un four de ce type, pouvant se monter en quelques heures et d'un prix de revient peu élevé, en remplaçant

presque entièrement le ciment d'alundum, — qu'emploient les auteurs déjà cités, — par du ciment ordinaire à prise rapide. Nous croyons utile d'indiquer brièvement notre mode de fabrication : autour d'un tube métallique (de 3 à 4 cm. de diamètre, par exemple) on enroule une feuille de papier sur laquelle se bobine la résistance (3^m,50 à 4 m. de nichrome R.NC_3 de 5/10 de mm.). On recouvre alors les fils d'une mince couche d'alundum (1 à 2 mm.) que l'on fait sécher à l'étuve quelques minutes; une fois soc on place le tube verticalement dans l'axe d'un cylindre en carton d'amiante de 10 à 12 cm. de diam. et l'on coule dans l'intervalle du ciment à prise rapide; on abandonne ensuite à l'air libre pendant 2 heures. Il ne reste plus qu'à entourer d'un manchon de bourre d'amiante de 3 à 4 cm. d'épaisseur et à faire passer le courant pour calciner le papier et retirer le tube métallique.

Un tel four permet de monter à 1000° en 30 minutes et retombe à 100° en 1 h. 30; il consomme dans ces conditions 4,5 amp. sous 110 volts, soit environ 1/2 kw.

(Laboratoire de chimie minérale du Collège de France.)

N° 94. — Sur l'emploi d'un dispositif permettant le réglage des fonrs électriques; par M. Jean SOLARI.

(15.5.1923.)

Si l'on veut faire dans un four à résistance des opérations de longue durée, on se trouve en présence d'irrégularités dans le voltage de la source de courant qui amènent des variations de température assez notables pour fausser certaines expériences précises. On a été amené pour cette raison à imaginer plusieurs appareils destinés à corriger ces irrégularités.

Les appareils employés dans ce but sont en principe des thermomètres à gaz dont le réservoir est plongé dans le four même. La colonne mercurielle fermant ce réservoir agit par des contacts intérieurs sur des relais qui introduisent ou suppriment des résistances de réglage dans le circuit. Tel est le principe des appareils décrits par Auten, du National Physical Laboratory de Teddington, et dernièrement par M. Weiss, au cours d'une communication faite devant la Société Chimique (1). On peut adresser à ces

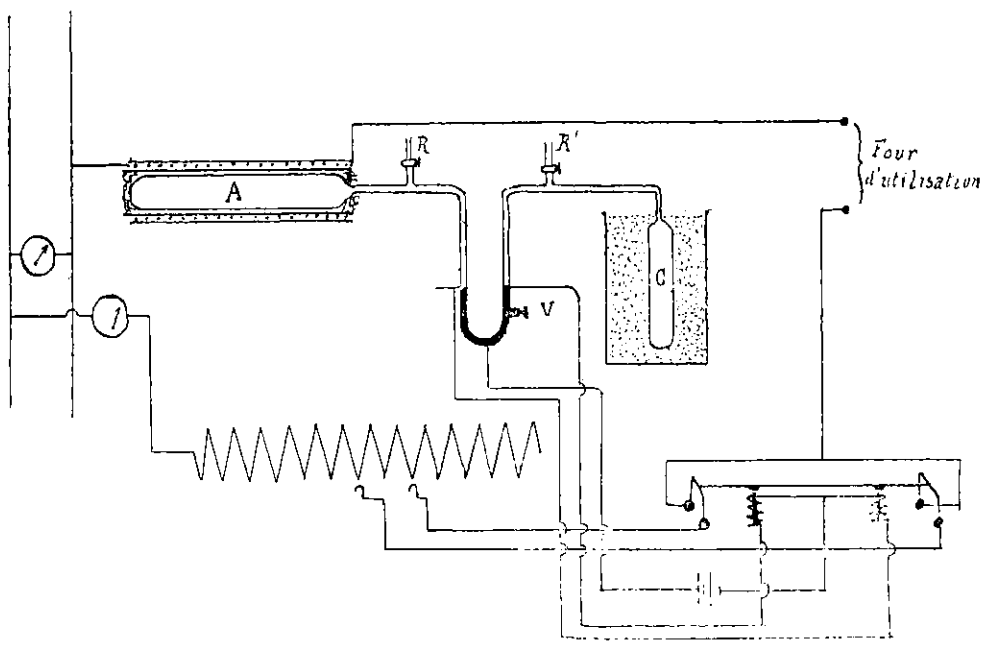
(1) H. Weiss et P. Henry, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 422.

appareils plusieurs reproches, dont les principaux, pour les travaux que nous poursuivions, étaient :

D'abord l'encombrement que provoque dans le tube du four la présence du réservoir thermométriqne nécessairement assez volumineux.

Ensuite les fours ont une grande inertie thermique qui fait que si le courant vient à subir une perturbation, la variation de température se manifeste encore quelque temps après que le régulateur a fonctionné à cause du temps qui s'écoule entre le moment de la perturbation et celui du fonctionnement de l'appareil.

C'est pour éviter ces inconvénients que j'ai mis au point le dispositif suivant, dans une étude sur la décomposition par la chaleur d'un corps explosif.



L'appareil est un thermomètre différentiel à air. Un réservoir A est porté à la température variable θ en le plaçant dans un petit four auxiliaire constitué par un enroulement chauffant analogue à celui du four à régler. mais fait sur un tube de cuivre assez mince et calorifugé seulement par deux feuilles de papier d'amiante. Ce four secondaire est monté en série dans le circuit du principal.

Le réservoir A est relié à un réservoir C de même capacité et à température constante, par l'intermédiaire d'un tube en U contenant le mercure et portant trois contacts de platine. Deux robinets R et R' servent à régler la pression dans les deux parties de

l'appareil et une vis en fer V permet d'amener rigoureusement le mercure au niveau voulu.

La partie électrique comporte un simple commutateur à bascule et un rhéostat à deux curseurs.

Pour mettre l'appareil en marche, après avoir disposé les curseurs à la position voulue pour qu'ils soient susceptibles de corriger les écarts que l'on a à craindre, et réglé la quantité de mercure dans le tube en U, on lance le courant et on chauffe, les robinets étant ouverts. Quand le four a atteint son régime, on établit des deux côtés les pressions convenables et on ferme les robinets.

Supposons que l'appareil ait été mis en marche au moment de la plus faible tension sur la ligne. Le régulateur est sur le contact correspondant au courant fort; si une saute survient, la température du four secondaire va s'élever presque instantanément et le régulateur, fonctionnant de suite, va se placer sur l'autre contact et envoyer dans le four un courant de valeur égale, ou de préférence un peu inférieure à la valeur primitive, cette précaution afin de pouvoir parer à une seconde variation de même sens que la première. Si celle-ci ne se produit pas, le courant un peu faible va amener une chute de température qui fera rétablir le courant fort.

On arrive ainsi par un réglage des curseurs assez serré pour avoir une sinusoïde de faible amplitude, mais cependant suffisamment large pour pouvoir corriger les variations probables (ceci est variable pour chaque installation) à obtenir un courant moyen égal à celui qui, maintenu constant, donnerait la température cherchée.

Si le courant a justement cette valeur, il y a égalité de durée des périodes alternées de courant trop fort et de courant trop faible. Autrement il y a prépondérance de l'une des deux.

Des essais ont été faits pendant des temps variables et à différents moments de la journée. Deux de ces essais, faits à des températures très différentes sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Essai à 290°.

Heure de la lecture.	Tension de la ligne.	Température dans four principal.
h. m.	v.	
15 35	112,5	285°
15 40	112,5	285
15 45	113	290 réglé
15 50	112	290

Heure de la lecture.	Tension de la ligne.	Température dans four principal.
h. m.	v.	
16 14	115	292
16 32	113	292
17 00	113,5	292
17 22	114	292
17 40	114,5	292
etc.	.....	...

Essai à 570°.

14 30	116,5	15
15 22	114,5	580
15 55	114	580
16 33	114,5	577
16 50	112,5	570 réglé
16 58	114,5	570
17 15	114	570
17 40	116	570
18 00	116,5	570
18 10	117,5	570
18 20	117,5	570
18 50	119,4	570
21 15	119	575
21 22	118,5	575
21 35	119	575
22 10	119	575
10 30 (lendemain)	117,5	575
etc.	.....	...

Ces quelques chiffres montrent que l'appareil ne tolère guère d'écarts supérieurs à + ou — 5°, ce qui était très suffisant pour les mesures que nous avions à envisager.

Il faut avoir soin de placer l'appareil à l'abri des variations extérieures de température qui amèneraient des perturbations dans sa marche. Il faut conserver au tube chauffant un grand pouvoir de rayonnement sans lequel il ne pourrait pas fonctionner.

Il est bon, en outre, de parfaire le réglage une ou deux fois par 24 heures, si l'on veut obtenir des limites de température très serrées.

En conclusion, pour que ce dispositif fonctionne bien, il doit répondre aux conditions suivantes :

Soit Q la capacité thermique du four principal ;

Soit R son rayonnement ;

Soit C la conductibilité du tube sur lequel est constitué l'enroulement chauffant, soient q, r, et c les mêmes constantes du petit four.

Il faut avoir :

$\frac{Q}{q}$ très grand ;

$\frac{R}{r}$ très petit (r ne doit pas être trop grand);

$\frac{C}{c}$ très petit (c peut être très grand).

Un régulateur placé dans un four auxiliaire qui serait de constitution analogue au principal et par conséquent ne répondrait pas à ces conditions, ne pourrait donner de bons résultats.

LA
MÉTHYLATION DES SUCRES

QUELQUES RÉSULTATS IMPORTANTS :

1°. Dérivés ds formes nouvelles du glucose et du fructose.

2°. Constitution de quelques hexobioses naturels.

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU)
le 17 mars 1923.

Par M. Marc BRIDEL
Docteur ès-sciences naturelles, Pharmacien des Hôpitaux de Paris.

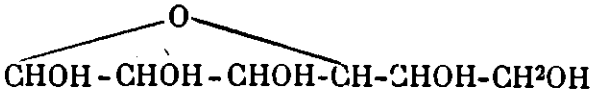
S'il y a longtemps que tout le monde est d'accord sur la formule brute du glucose, $C^6H^{12}O^6$, la constitution de ce sucre a été de longues années en discussion.

On a d'abord donné au glucose la formule :

$$CHO\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$$

dans laquelle on considère le glucose comme un alcool pentatomique (une fonction alcool primaire et quatre fonctions alcool secondaire) possédant une fonction aldéhydique.

Cette formule, que l'on appelle la *formule aldéhydique*, répond à un certain nombre de propriétés du glucose, mais vous savez tous qu'elle est remplacée, à l'heure actuelle, par la *formule oxydique*, dont il faut faire remonter la première idée à Tollens, il y a plus de 40 années :



dans laquelle il n'y a plus que 4 fonctions alcooliques (une fonction alcool primaire et 3 fonctions alcool secondaire) au lieu de 5, et où la fonction aldéhydique est remplacée par un oxhydryle doué de propriétés tout à fait spéciales.

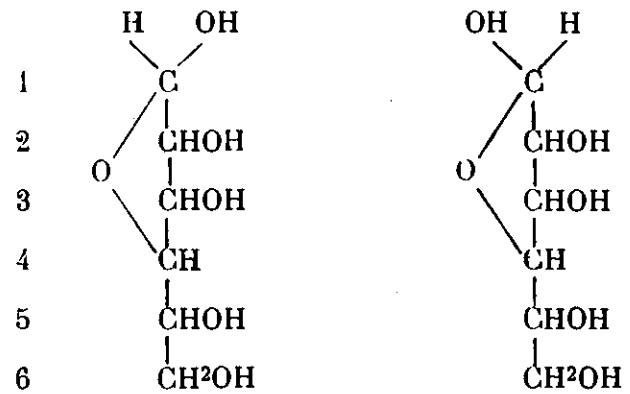
Cette formule oxydique permet, en effet, d'expliquer un certain nombre de propriétés du glucose, propriétés incompréhensibles avec l'ancienne formule :

La disparition du pouvoir réducteur dans les pentacétates, les pentabenzoates, les glucosides ;

L'apparition d'une nouvelle isomérie pour le pentacétate, le pentanitrate, le méthylglucoside ;

Enfin, l'obtention par Ch. Tanret d'un glucose à faible pouvoir rotatoire.

Cette formule oxydique fait apparaître, dans le glucose, un nouvel atome de carbone asymétrique, celui qui porte la fonction réductrice. A cause de ce nouvel atome de carbone asymétrique, le glucose doit exister sous deux formes stéréoisomères, dont l'isomérie dépend de l'arrangement des groupements autour de cet atome de carbone terminal.



Vous savez que ces deux formes stéréoisomères du glucose ont été obtenues à l'état pur et cristallisé : l'une est le glucose qui cristallise ordinairement dans l'alcool ; on l'appelle le glucose α et il possède le pouvoir rotatoire le plus élevé, $\alpha_D = +110°$ (environ) ; l'autre, le glucose β, constitue la forme à pouvoir rotatoire faible, $\alpha_D = +20°$ (environ), obtenue par Ch. Tanret.

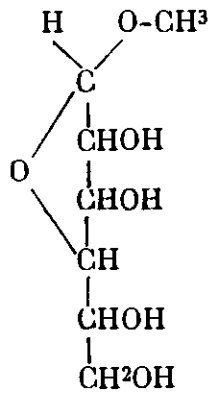
S'il existe, par exemple, deux méthylglucosides, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre, c'est que chacun des glucoses forme un dérivé différent (Voir les schémas page suivante).

Enfin, cette formule permet d'expliquer la *mutarotation* du glucose :

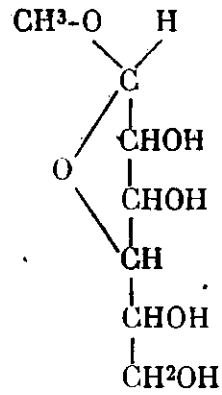
Si l'on dissout dans l'eau le glucose α, le pouvoir rotatoire initial s'abaisse progressivement jusqu'à atteindre la valeur fixe de $\alpha_D = +52°,5$.

Si l'on dissout dans l'eau le glucose β, le pouvoir rotatoire initial s'élève progressivement jusqu'à la même valeur. Ce chan-

gement de rotation, cette mutarotation, provient de la transformation du glucose α en glucose β ou, réciproquement, du glucose β



Méthylglucoside-α.



Méthylglucoside-β.

en glucose α et le pouvoir rotatoire stable correspond au mélange, en équilibre, des deux formes α et β.

La liaison oxydique est figurée en γ et cette structure en γ semble bien démontrée à l'heure actuelle. Si on veut la mettre en valeur dans le glucose, et cela nous arrivera fréquemment au cours de cette conférence, on dira que l'on a affaire au glucose « oxyde de butylène » ou « γ-oxydique ».

Si l'on veut bien y réfléchir, on voit que les possibilités ne s'arrêtent pas à cette structure du noyau oxydique et que, *théoriquement*, il peut exister encore quatre paires de glucoses, isomères de cette première paire, dans lesquelles la liaison oxydique, au lieu d'être en γ, serait en α, en β, en δ ou en ε.

Dans ce qui va suivre, c'est sur la formule du glucose « oxyde de butylène » que nous nous appuierons pour établir les formules des glucoses méthylés.

* * *

J'ai parlé tout à l'heure de méthylglucosides; je viens de prononcer le terme de « glucoses méthylés » et le titre de cette conférence porte « La méthylation des sucres ».

Il ne s'agit pas dans « la méthylation des sucres » des méthylglucosides.

Si, dans la préparation de ces composés, il y a pourtant une méthylation, cette méthylation n'intéresse que l'oxhydryle faisant partie du groupe réducteur, oxhydryle jouissant de propriétés tellement spéciales qu'elle permettent de le séparer des autres oxhydryles de la molécule.

C'est de la méthylation des quatre autres oxhydryles dont il s'agit.

Ainsi comprise, la « méthylation des sucres » est l'opération qui consiste à préparer l'éther-oxyde méthylique des divers oxhydryles *alcooliques* existant dans la molécule des sucres. J'ajouterai que le terme « sucre » est pris ici dans le sens général que l'on donne actuellement au terme « hydrate de carbone », assez improprement d'ailleurs.

Quels sont les procédés qui ont permis cette méthylation des oxhydryles alcooliques existant dans la molécule des sucres?

Ils sont au nombre de deux :

Le premier procédé est dû à Purdie et Irvine (1). Il remonte à 1903. Il est basé sur l'emploi de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent.

Depuis 1903 et jusqu'en 1915, il a été utilisé sans interruption, peut-on dire, dans le laboratoire de Purdie et Irvine. En 1915, dans le même laboratoire, Haworth (2) a donné un second procédé consistant à méthyler les sucres au moyen du sulfate de méthyle et de la soude. Depuis 1915, les deux procédés, se complétant souvent l'un l'autre, ont été employés simultanément.

Les résultats accumulés en 20 années, par Purdie et Irvine et leurs collaborateurs, ont fait l'objet de près de cinquante mémoires que l'on trouvera dans *Journal of Chemical Society*. Certains de ces résultats sont particulièrement importants, entre autres, ceux qui concernent la constitution des hexoses et celle des hexobioses. Ce sont ces résultats que je vais maintenant vous exposer.

Nous étudierons d'abord les deux procédés de méthylation des sucres, celui de Purdie et Irvine à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent, puis celui de Haworth au sulfate de méthyle et à la soude, en tâchant de nous rendre compte des avantages et des inconvénients de chacun d'eux.

Dans la seconde partie, nous étudierons les dérivés méthylés du glucose, du fructose, du galactose et cette étude nous amènera à envisager l'existence d'une nouvelle isomérie dans la série des hexoses, isomérie concernant la structure du noyau oxydique.

La connaissance de ces dérivés méthylés des hexoses nous permettra d'aborder ensuite l'étude des hexobioses méthylés, des produits qu'ils fournissent à l'hydrolyse et des formules de constitution des hexobioses eux-mêmes.

Les résultats obtenus avec le saccharose m'ont suggéré un cer-

(1) The alkylation of sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. 83, p. 1021.

(2) A new method of preparing alkylated sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1915 t. 107, p. 8.

tain nombre de réflexions concernant la synthèse biochimique de cet hexobiose, tant de fois essayée et jamais réussie. C'est par ces réflexions que je terminerai.

* * *

I. Les méthodes de méthylation des sucres.

1° *Méthode à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent.* — Le premier procédé de méthylation des oxhydryles alcooliques des sucres est dû, ainsi qu'on l'a vu, à Purdie et Irvine. [Il a été donné, en détail, en 1903; mais, en 1902, dans une note préliminaire, Purdie et Irvine avaient indiqué les résultats qu'ils avaient obtenu en méthylant le méthylglucoside-α et le rhamnose-acétone (1)].

La méthode de Purdie et Irvine est basée sur l'emploi de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. Elle est inapplicable aux sucres réducteurs : sous l'action de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent, il y a oxydation du groupe réducteur et formation de dérivés acides.

Pour réaliser par ce procédé la méthylation des oxhydryles alcooliques des sucres réducteurs, il fallait donc opérer sur un dérivé de ces sucres dans lequel le groupe réducteur était « bloqué » et bloqué de telle façon qu'il puisse être remis facilement en liberté par la suite. Les auteurs anglais se sont adressés aux méthylglucosides qui se forment facilement en faisant agir le gaz chlorhydrique sur une solution du sucre dans l'alcool méthylique, qui peuvent être obtenus à l'état cristallisé et dont l'hydrolyse est facile, à chaud, en solution aqueuse, sous l'action des acides minéraux. Ils ont également utilisé les combinaisons que forment les sucres avec l'acétone et qui possèdent les qualités requises.

La méthylation est pénible. Il faut plusieurs opérations successives pour arriver à la méthylation complète, et, généralement, on obtient un mélange de produits plus ou moins méthylés. C'est ainsi qu'avec les méthylglucosides, il se forme un mélange de méthylglucoside triméthylé et de méthylglucoside tétraméthylé. La séparation de ces deux composés serait difficile n'était la propriété particulièrement intéressante que possèdent les sucres méthylés de distiller sans décomposition dans le vide profond, et à une température d'autant plus basse qu'ils renferment plus de radicaux méthoxylés. Il est, en conséquence, assez facile de séparer le dérivé tétraméthylé du dérivé triméthylé, par distillation fractionnée.

(1) The alkylation of sugars. *Chem. News*, 1902, t. 86, p. 191.

Pour passer des glucosides méthylés qu'on vient d'obtenir aux glucoses méthylés eux-mêmes, il suffit d'hydrolyser les glucosides à chaud, en milieu acide. Dans cette hydrolyse, seule, la fonction glucosidique est décomposée, les fonctions éther-oxyde résistant à cette hydrolyse acide. Et là encore apparaît nettement la différence entre l'oxhydryle faisant partie du groupe réducteur et les autres oxhydryles de la molécule, qui sont des oxhydryles alcooliques : les combinaisons du premier avec l'alcool méthylique sont bien plus faciles à effectuer que les mêmes combinaisons des seconds, mais sont également bien plus faciles à détruire.

Le détail d'une opération effectuée sur le méthylglucoside-α permettra de se rendre compte des difficultés de cette méthode :

Pour 35 gr. de méthylglucoside-α (1 mol.), il faut 252 gr. d'oxyde d'argent (6 mol.) et 309 gr. d'iodure de méthyle (12 mol.). On dissout le méthylglucoside-α dans la quantité strictement nécessaire d'alcool méthylique et, pour empêcher la précipitation du glucoside, on ajoute l'iodure de méthyle en plusieurs fois, chaque addition étant suivie de l'addition de la quantité correspondante d'oxyde d'argent. La réaction est marquée par un léger échauffement du mélange. Quand on a ajouté la totalité de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent, on laisse la réaction s'opérer spontanément puis on chauffe au B.-M. pendant quelques heures.

On n'obtient jamais, à la première opération, la méthylation complète et il faut recommencer deux ou trois méthylations sur le produit isolé avant d'arriver à un produit complètement méthylé, le tétraméthylméthylglucoside.

En outre, on a vu qu'à la première méthylation, le méthylglucoside, insoluble dans l'iodure de méthyle, doit être dissous dans une quantité assez forte d'alcool méthylique. Cet alcool méthylique se méthyle plus facilement que le méthylglucoside et donne de l'éther oxyde de méthyle $CH^3.O.CH^3$ en détournant ainsi à son profit une forte quantité des agents méthylants. Ce n'est qu'après plusieurs méthylations successives que les produits partiellement méthylés deviennent solubles dans l'iodure de méthyle. A ce moment, on peut supprimer le dissolvant étranger à la réaction, l'alcool méthylique, et la réaction devient plus régulière et porte assez rapidement sur tous les oxhydryles libres de la molécule.

Enfin, autre inconvénient qui n'est pas négligeable, l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent sont des réactifs coûteux dont il faut employer de fortes quantités pour parvenir à des produits dont tous les oxhydryles sont méthylés.

Malgré ses inconvénients et ses difficultés opératoires, ce pro-

cédé a donné des résultats fort importants entre les mains de Purdie et Irvine et leurs collaborateurs. Ils ont obtenu et étudié les dérivés méthylés du glucose (1), du galactose (2), du mannose (3), du rhamnose (4), de l'arabinose (5), du fructose (6), du maltose (7), du saccharose (7), de la salicine (8), de l'indican (9).

2° *Méthode au sulfate de méthyle et à l'oxyde d'argent.* — Travaillant dans le même laboratoire, Haworth, en 1915, a indiqué un nouveau procédé de méthylation des oxhydryles alcooliques des hydrates de carbone, procédé intéressant parce qu'il permet de s'adresser directement aux hydrates de carbone réducteurs, ce qu'on ne pouvait pas faire avec le procédé de Purdie et Irvine. Il est basé sur l'emploi du sulfate de méthyle et de la soude et présente l'avantage d'être 4 ou 5 fois moins coûteux que celui de Purdie et Irvine. Il permet, en outre, d'obtenir relativement facilement une quantité de sucres méthylés, suffisamment grande, pour que l'étude de leur constitution puisse être tentée avec chance de succès.

A la vérité, c'est Maquenne (10), en 1905, qui eut le premier l'idée de faire réagir le sulfate de méthyle sur les sucres en présence de soude. Maquenne n'avait en vue, à cette époque, que la

(1) T. Purdie et R. C. Bridgett. Trimethyl-α-methylglucoside and trimethylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1037. — T. Purdie et J. C. Irvine. The stereoisomeric tetramethylmethylglucosides and tetramethylglucoses. *Journ. chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1049. — J. C. Irvine et A. Cameron. A contribution to the study of alkylated glucosides. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 900.

(2) J. C. Irvine et R. Cameron. The alkylation of galactose. *Journ. chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1071.

(3) J. C. Irvine et A. M. Moodie. The alkylation of mannose. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1462.

(4) T. Purdie et C. R. Young. The alkylation of rhamnose. *Journ. chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 1194.

(5) T. Purdie et R. E. Rose. The alkylation of *l*-arabinose. *Journ. chem. Soc.*, 1907, t. **89**, p. 1204.

(6) T. Purdie et D. M. Paul. The alkylation of *d*-fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 289.

(7) T. Purdie et J. C. Irvine. Synthesis from glucose of an octomethylated disaccharide. Methylation of sucrose and maltose. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1022. — T. Purdie et J. C. Irvine. The alkylation of sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1081.

(8) J. C. Irvine et R. E. Rose. The constitution of salicin. Synthesis of pentamethylsalicin. *Journ. chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 814.

(9) A. K. Macbeth et J. Pryde. Studies of glucosides. Part. I. The constitution of indican. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1660.

(10) L. Maquenne. Sur la préparation du β-méthylglucoside. *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 469.

méthylation de l'oxhydryle faisant partie du groupe réducteur, et il a donné un procédé de préparation du méthylglucoside β qui permet d'en obtenir une quantité correspondant à 20 p. 100 du glucose mis en œuvre. Maquenne opérait en milieu qu'il maintenait toujours alcalin et à + 30°.

En outre, avant Haworth, Denham et Woodhouse (1), en 1913 et en 1914, avaient méthylé la cellulose par le sulfate de méthyle en présence de soude, mais ils n'avaient pas cherché à appliquer leur méthode aux autres hydrates de carbone. Il leur avait fallu, d'ailleurs, recourir à 6 traitements successifs pour obtenir une cellulose méthylée de composition fixe.

La méthode de Haworth est la suivante :

L'appareil consiste en un ballon à large ouverture, fermé par un bouchon muni de 2 ampoules à brome et d'un réfrigérant à reflux. Il doit être agité mécaniquement pendant toute l'opération.

On dissout le sucre ou le dérivé sucré à méthyler dans le moins d'eau possible. La dissolution se fait dans le ballon qu'on dispose sur un B.-M. maintenu à + 70°. Il est nécessaire d'employer environ 3 fois la quantité théorique des réactifs, sulfate de méthyle et soude commerciale à 30 p. 100 que l'on ajoute lentement au moyen des ampoules à brome dont l'une sert au sulfate de méthyle et l'autre à la soude. L'addition doit être complète en une heure. On élève ensuite la température du B.-M. à + 100° et l'on maintient cette température une demi-heure.

La vitesse d'arrivée de chaque réactif dans le ballon est réglée de façon à ce qu'il existe toujours une certaine alcalinité qui doit subsister à la fin de l'opération pour que le sulfate de méthyle non transformé puisse être détruit à + 100° : la proportion de soude doit donc être légèrement plus forte que celle du sulfate de méthyle.

Il faut, en effet, éviter l'existence d'un système acide qui pourrait produire des hydrolyses et amener des réactions complexes. Il ne faut pas non plus un milieu trop alcalin qui amènerait la formation de produits de condensation nuisant à la réaction normale.

Ce procédé de méthylation s'applique directement aux sucres réducteurs, car, dès les premiers moments de l'opération, l'oxhydryle du groupe réducteur est méthylé : on opère en somme la méthylation sur le méthylglucoside du sucre, mais on forme ce

(1) The methylation of cellulose. *Journ. chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 1735. — The methylation of cellulose. Part. II. Hydrolysis of methylated cellulose. *Ibid.*, 1914, t. 105, p. 2357.

dérivé au début de l'opération et l'on n'a pas besoin de l'isoler comme dans le procédé à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent, ce qui est un avantage appréciable.

On n'obtient pas non plus le produit entièrement méthylé à la première opération et il faut faire un certain nombre de méthylations successives pour arriver à ce résultat. On se heurte alors, au cours de ces méthylations successives, à un obstacle inverse, peut-on dire, de celui qu'on avait rencontré dans la première méthode de Purdie et Irvine. Dans cette méthode, le méthylglucoside n'est pas soluble dans l'iodure de méthyle et la solubilité dans le réactif ne s'acquiert qu'après plusieurs méthylations.

Dans la méthode de Haworth, au contraire, le sucre est soluble dans l'eau et la première opération marche très bien. Mais au fur et à mesure que le sucre se méthyle, sa solubilité dans l'eau diminue et peut même disparaître avant qu'on n'ait atteint la méthylation totale. Il est impossible de continuer alors la méthylation au sulfate de méthyle et à la soude et il faut revenir au premier procédé, à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent, la dissolution des sucres incomplètement méthylés étant facile dans l'iodure de méthyle.

En somme, les deux procédés se complètent : la méthylation se fait mieux au début, au moyen de sulfate de méthyle et de la soude, alors que pour avoir une méthylation totale on a avantage à faire les dernières opérations au moyen de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent.

Haworth a illustré son procédé de nombreux exemples en méthylant le saccharose, le méthylglucoside, le méthylmannoside, le méthylgalactoside, la salicine, le glucose, le lactose, la mannite.

Il a donné, ensuite, avec plusieurs collaborateurs, des travaux importants sur les hexobioses méthylés, sur lesquels nous reviendrons dans la troisième partie.

La méthylation par le sulfate de méthyle et la soude a permis encore l'étude de la constitution de l'inuline (1), du xylose (2), de l'arbutine (3).

(1) J. C. Irvine et E. S. Steele. The constitution of polysaccharides. Part I. The relationship of inuline to fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 1474. — J. C. Irvine, E. S. Steele et M. J. Shannon. The constitution of polysaccharides. Part IV. Inuline. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 1060.

(2) A. Carruthers et E. L. Hirst. Methylation of xylose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 2299).

(3) A. K. Macbeth et J. Mackay. Studies of the glucosides. Part II. Arbutin. *Journ. chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 717.

II. Dérivés méthylés des hexoses.

Parmi les hexoses, le glucose, le galactose, le fructose et le mannose ont été méthylés. L'étude de la méthylation du mannose est fort peu avancée et nous ne parlerons ici que des dérivés méthylés du glucose, du fructose et du galactose en insistant principalement sur ceux que nous aurons l'occasion de retrouver parmi les produits d'hydrolyse des hexobioses méthylés.

1° Dérivés méthylés du glucose.

Les dérivés méthylés du glucose « oxyde de butylène » *qui conservent intact le groupe réducteur*, sont au nombre de 15 :

4 monométhylglucoses ;
6 diméthylglucoses ;
4 triméthylglucoses ;
1 tétraméthylglucose.

Comme le glucose, ils doivent tous exister sous deux formes, la forme α et la forme β. Ils ne sont pas tous connus : il n'a été préparé qu'un monométhylglucose, un diméthylglucose, deux triméthylglucoses et le tétraméthylglucose. Nous insisterons surtout sur les trois derniers parce que nous aurons l'occasion de les retrouver dans les produits d'hydrolyse des hexobioses méthylés.

Comme le glucose dont ils dérivent, ces dérivés méthylés possèdent un pouvoir rotatoire droit : la méthylation des oxhydryles alcooliques ne change donc pas le sens du pouvoir rotatoire du glucose.

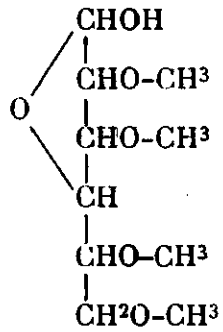
Cette réflexion est à retenir, car, après ces dérivés méthylés *dextrogyres* du glucose, nous aurons à étudier deux autres dérivés méthylés du glucose qui, eux, sont *lévogyres* et cela nous amènera à envisager les causes d'un tel changement de pouvoir rotatoire, s'accompagnant, d'ailleurs, de changements importants dans les propriétés générales.

A. *Dérivés méthylés dextrogyres du glucose.*

Tétraméthylglucose. — Puisque le glucose « oxyde de butylène » ne possède que quatre oxhydryles alcooliques, la formule du tétraméthylglucose est évidente (Voir le schéma ci-dessous).

Comme il possède le groupe réducteur et la liaison oxydique, la méthylation n'a pas supprimé l'isomérie supplémentaire et ce tétraméthylglucose doit exister sous deux formes, α et β.

Il a été obtenu, à l'état cristallisé, sous la forme α, en 1903, par Purdie et Irvine (1) dans la méthylation du méthylglucoside α par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent. On obtient le tétraméthyl-



Tétraméthylglucose.

méthylglucoside α, distillant à + 144°-145° sous 17 mm., qui donne, par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, le tétraméthylglucose.

En 1905, Irvine et Cameron (2) ont montré qu'on l'obtenait également en partant du méthylglucoside β. Il se forme d'abord le tétraméthylméthylglucoside β, produit cristallisé, lévogyre, $\alpha_D = -17°,34$, donnant à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse le tétraméthylglucose.

Par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, on obtient le tétraméthylglucose en longues aiguilles fondant à + 88-89°. Son pouvoir rotatoire initial est $\alpha_D = +100°,8$; il diminue et se fixe à + 83°.

Par chauffage au-dessus de son point de fusion et refroidissement brusque, la forme α se transforme en forme β et l'on arrive à obtenir un produit présentant un pouvoir rotatoire initial de $\alpha_D = +73°$, qui s'élève jusqu'à + 83°,1.

Le tétraméthylglucose distille sans décomposition à + 120-121° sous une pression de $0^{mm},3$.

Il réduit, à l'ébullition, la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Son pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling représente 18,6 p. 100 de celui du glucose. Il donne la réaction de Molish (coloration violette par l'acide sulfurique en présence de naphtol α).

Oxydé par l'eau de brome, il fournit la tétraméthylgluconolactone. Cette réaction fixe en γ la structure du noyau oxydique et indique que la méthylation par l'iodure de méthyle et l'oxyde

(1) The alkylation of Sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. 83, p. 1021.

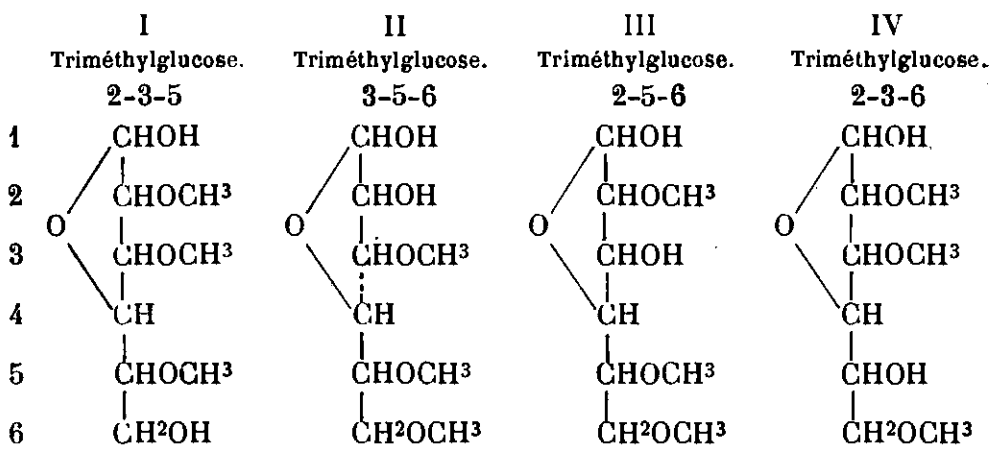
(2) A contribution to the study of alkylated glucosides. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 900.

d'argent n'altère pas la constitution du noyau oxydique, ce qui est rès important.

Le tétraméthylglucose, par le fait même que c'est un produit cristallisé, facile à obtenir, a été d'une très grande utilité au cours des recherches sur la méthylation des sucres. Sa structure étant bien établie, le fait de l'obtenir dans la méthylation d'un composé sucré quelconque indique que ce composé possède un noyau oxydique en γ et dérive du glucose « oxyde de butylène », ou glucose ordinaire.

C'est ainsi que la constitution des deux triméthylglucoses que nous allons étudier maintenant ne fait aucun doute : ils dérivent tous les deux du glucose « oxyde de butylène » parce que, par méthylation, ils donnent le tétraméthylglucose, cristallisé, « oxyde de butylène ».

Triméthylglucoses. — Comme il existe, dans ces composés, un oxhydryle libre sur les quatre, il y a quatre isomères possibles suivant la position occupée dans la molécule par cet oxhydryle libre.



Il est bien entendu que chacun de ces triméthylglucoses doit exister sous deux formes stéréoisomères α et β.

Un seul de ces triméthylglucoses, le II, peut former une osazone, puisque seul il possède un oxhydryle libre, en 2, à côté de la fonction réductrice.

Deux seulement sont connus, le I et le IV.

2.3.5-Triméthylglucose (1). — Il a été préparé pour la première

(1) T. Purdie et J. C. Irvine. The alkylation of sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1021.

T. Purdie et R. C. Bridgett. Trimethyl-α-methylglucoside and trimethylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1037

J. C. Irvine et J. S. Dick. The constitution of maltose. A new example of

fois par Purdie et Irvine, en 1903, en méthylant par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, le méthylglucoside α. Le produit le plus important résultant d'une seule méthylation distillait à + 167-170° sous 17 mm. et avait la composition d'un triméthylméthylglucoside. Par hydrolyse avec l'acide chlorhydrique dilué, Purdie et Irvine ont obtenu un triméthylglucose présentant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +79°,2$, en solution dans l'alcool méthylique.

D'après Purdie et Irvine, ce triméthylglucose possède encore un oxhydryle libre, en 6. Si on le méthyle de nouveau par la même réaction, on arrive finalement au tétraméthylméthylglucoside, puis, par hydrolyse chlorhydrique, au tétraméthylglucose cristallisé que nous venons de voir.

Purdie et Bridgett la même année, ont précisé les propriétés de ce triméthylglucose.

C'est un sirop visqueux, distillant vers + 194° sous 9 mm. et présentant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +79°,2$ en solution dans l'alcool méthylique. Il est soluble dans l'eau; il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal; il brunit à l'ébullition en présence des alcalis. Il donne la réaction de Molish.

Il ne fournit pas d'osazone.

L'eau de brome l'oxyde en donnant une triméthylgluconolactone.

En 1919, Irvine et Dick l'ont préparé d'après le même procédé et précisé un peu ses constantes.

Le produit qu'ils ont obtenu bouillait à + 152-155° sous $0^{mm},02$. Les pouvoirs rotatoires obtenus avec deux préparations différentes sont tout à fait discordants puisqu'en solution aqueuse, le premier est de $\alpha_D = +48°,3$ et le second de + 65°,3, Nous verrons tout à l'heure l'explication de cette divergence.

La constitution est fixée définitivement par l'étude du produit d'oxydation obtenu sous l'action de l'acide nitrique dilué ($d = 1,17$). Il se forme un produit répondant à la composition d'une triméthylmonosaccharolactone (lactone dérivée d'un acide saccharique triméthylé). (Voir le schéma ci-dessous).

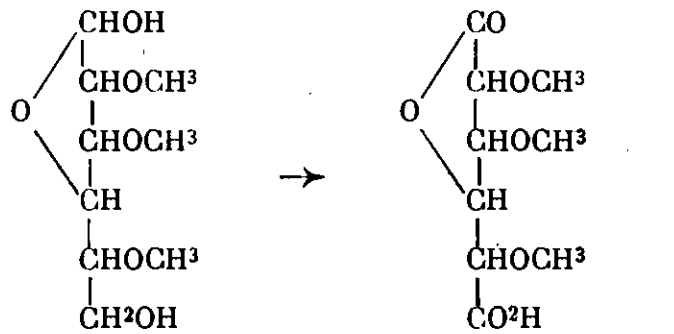
Seul, le 2.3.5-triméthylglucose peut donner une lactone de cette composition. La constitution présumée par Purdie et Irvine est donc confirmée.

degradation in the Sugar group. *Journ. chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 593.

W. N. Haworth et G. C. Leitch. The constitution of the disaccharides. Part III. Maltose. *Jour. chem. Soc*, 1919, t. **115**, p. 809.

J. C. Irvine et J. W. H. Oldham. The constitution of polysaccharides. Part III. The relationship of *l*-glucosan to *d*-glucose and to cellulose. *Journ. chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1744.

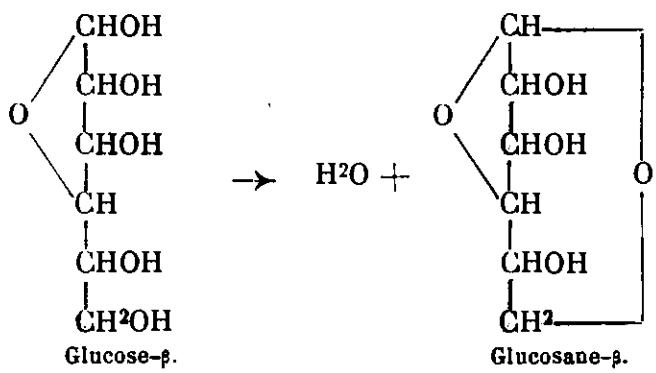
La même année, Haworth et Leitch ont obtenu ce triméthylglucose dans les produits d'hydrolyse du maltose méthylé. Ils donnent comme pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, $\alpha_D = +71°,0$, ayant observé une légère mutarotation puisqu'une première observation avait donné $\alpha_D = +69°,3$.



2.3.5-Triméthylglucose. Triméthylmonosaccharolactone.

Le dernier travail sur ce triméthylglucose date de 1921. Il a permis d'expliquer la divergence observée par Irvine et Dick, concernant le pouvoir rotatoire de diverses préparations. Irvine et Oldham l'ont préparé en méthylant par la méthode à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent la lœvoglucosane qu'on obtient facilement par distillation sèche, sous pression réduite, de la cellulose.

Signalons en passant que ces recherches ont permis de reconnaître la véritable structure de la lœvoglucosane qui dérive du glucose β par perte d'une molécule d'eau entre le groupe réducteur et la fonction alcool primaire :



Glucose-β. Glucosane-β.

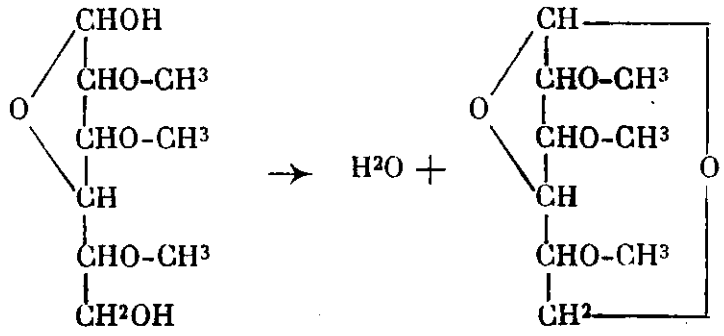
Irvine et Oldham proposent donc de remplacer le nom de lœvoglucosane par celui de glucosane β qui indique mieux son origine.

En méthylant la glucosane β, il se forme d'abord la triméthylglucosane-β qui donne par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique dilué un triméthylglucose. Si on se reporte à la formule de la glucosane-β, on voit que ce triméthylglucose ne peut être que l'isomère-2.3.5.

La triméthylglucosane-β est lévogyre et le triméthylglucose est

dextrogyre. Pendant l'hydrolyse, le pouvoir rotatoire passe de $\alpha_D = -63°,5$ à $\alpha_D = +75°,8$.

Le triméthylglucose obtenu est un liquide bouillant à + 160-164° sous $0^{mm},2$. Il se déshydrate facilement sous l'action de la chaleur en redonnant la triméthylglucosane-β et c'est ce qui explique les pouvoirs rotatoires divergents observés par les différents auteurs: il suffit d'une distillation dans le vide pour opérer une déshydratation partielle. Comme la triméthylglucosane-β est lévogyre, on comprend que le pouvoir rotatoire du 2.3.5-triméthylglucose puisse varier largement d'un échantillon à l'autre, suivant la quantité de triméthylglucosane-β qu'il renferme :



2.3.5-Triméthylglucose. Triméthylglucosane-β.

En solution aqueuse, Irvine et Dick ont obtenu $\alpha_D = +48°,3$ et $+65°,3$, Haworth et Leitch, $\alpha_D = +71°,0$; Irvine et Oldham $\alpha_D = +47°,3$ et $+66°,8$.

Le pouvoir rotatoire le plus exact serait donc celui que l'on calcule directement sur le liquide d'hydrolyse de la triméthylglucosane-β. Irvine et Oldham ont trouvé ainsi $\alpha_D = +75°,8$.

Le 2.3.5-triméthylglucose en solution méthylique en présence d'acide chlorhydrique fournit un mélange des 2.3.5-triméthylméthylglucosides-α et β que l'on obtient également, dans les mêmes conditions avec la triméthylglucosane-β.

Le 2.3.5-triméthylméthylglucoside-β est cristallisé et fond à + 86-88°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique est $\alpha_D = -22°,9$.

L'isomère α, liquide, n'a pas été obtenu pur. Il renferme toujours un peu de la forme β. Son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $\alpha_D = +69°,7$.

2.3.6-Triméthylglucose (1). — Ce triméthylglucose a été obtenu à l'état cristallisé, sous la forme α, par Denham et Wood-

(1) W. S. Denham et H. Woodhouse. The methylation of cellulose. Part II. Hydrolysis of methylated cellulose. *Journ. chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 2357. —

house, en 1914, comme un des produits d'hydrolyse de la cellulose méthylée.

La méthylation de la cellulose se fait en imprégnant la cellulose de coton avec une solution de soude à 18 p. 100 et en ajoutant du sulfate de méthyle. Elle est longue et pénible. La limite de la méthylation correspond à l'obtention d'une triméthylcellulose (c'est-à-dire d'une cellulose méthylée dont la teneur en méthoxy s'élève à 45,6 p. 100). Après six traitements successifs à la soude et au sulfate de méthyle, on obtient une cellulose méthylée renfermant 26 p. 100 de méthoxy. En augmentant la concentration de la soude dans les trois traitements suivants, cette teneur s'élève à 39,5 p. 100 et il faut recourir à l'action du sulfate de méthyle en solution dans l'éther pour parvenir à une teneur de 44,6 p. 100, tout à fait voisine, par conséquent, de la valeur théorique 45,6 (1).

Le 2.3.6-triméthylglucose a été extrait des produits obtenus par hydrolyse chlorhydrique d'une cellulose méthylée renfermant 26 p. 100 de méthoxy. Après élimination de mono et de diméthylglucoses dont l'identification n'a pas été faite, le triméthylglucose a cristallisé, dans l'acétone, en aiguilles fondant à $+117°$.

En solution acétonique, il présente un pouvoir rotatoire immédiat de $\alpha_D = +101°,12$, diminuant jusqu'à $+69°,52$ par addition d'une trace de soude. Dans l'alcool méthylique le pouvoir rotatoire passe de $\alpha_D = +103°,96$ à $+67°,49$.

Denham et Woodhouse, en 1917, ont essayé d'établir la structure de ce triméthylglucose. En étudiant sa vitesse de glucosidification sous l'action du gaz chlorhydrique à 0,5 p. 100, en solution dans l'alcool méthylique, ils ont reconnu que cette vitesse était du même ordre que celle d'autres dérivés du glucose normal et ils en ont conclu que ce triméthylglucose rentrait dans la série du glucose « oxyde de butylène ».

Leur essai de détermination de la position des trois groupements méthoxy est moins concluant.

Après avoir éliminé la formule I (voir p. 1016), qui appartient ainsi qu'on l'a vu au produit de Purdie et Irvine, la formule II qui

W. S. Denham et H. Woodhouse. Trimethylglucose from cellulose. *Journ. chem. Soc.*, 1917, t. **111**, p. 244.

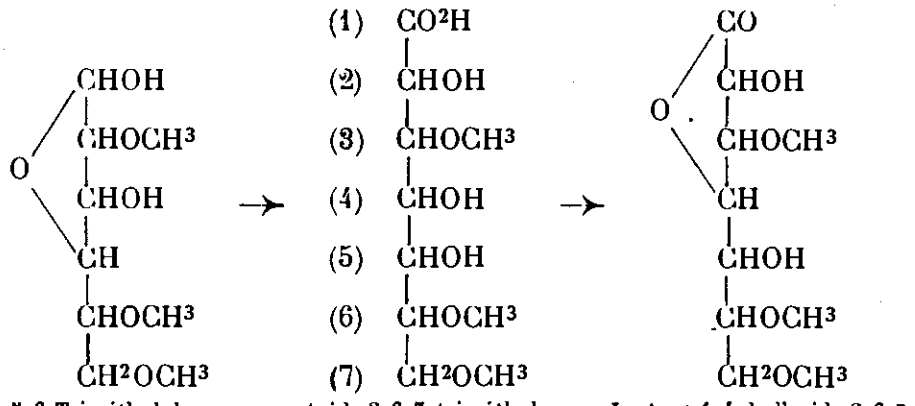
W. N. Haworth et G. C. Leitch. The constitution of the disaccharides. Part II. Lactose and Melibiose. *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 188.

W. N. Haworth et E. L. Hirst. The constitution of the disaccharides. Part V. Cellobiose (cellose). *Journ. chem. Soc.*, 1921, **119**, p. 193.

J. C. Irvine et E. L. Hirst. 2.3.6-Triméthylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1213.

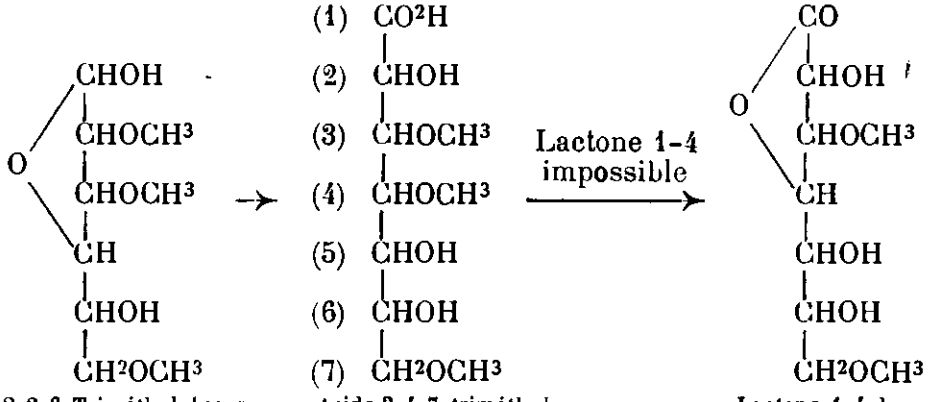
(1) W. S. Denham. The methylation of cellulose. Part III. Homogeneity of Product and Limit of methylation, *Journ. chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 77.

doit donner une osazone, ce que ne fait pas leur composé, Denham et Woodhouse ont eu à décider entre les formules III et IV. Ils ont pensé, en combinant le sucre avec l'acide cyanhydrique, obtenir un acide triméthylglucoheptonique. Si le sucre a la formule III, cet acide possédera, en 4, un oxhydryle libre et donnera vraisemblablement une lactone :



2.5.6-Triméthylglucose. Acide 3.6.7-triméthylglucoheptonique. Lactone 1.4 de l'acide 3.6.7-triméthylglucoheptonique.

Si le triméthylglucose a la formule IV, il n'y aura pas d'oxhydryle libre en 4 dans l'acide triméthylglucoheptonique obtenu et il ne pourra pas se faire de lactone :



2.3.6-Triméthylglucose. Acide 3.4.7-triméthylglucoheptonique. Lactone 1.4 de l'acide 3.7-diméthylglucoheptonique.

L'expérience a abouti à la formation d'une lactone, mais d'un acide diméthylglucoheptonique et non pas triméthylglucoheptonique.

Les auteurs estiment que cette lactone n'a pu se faire que par l'élimination du groupement méthoxyle en 4 et que par conséquent le triméthylglucose examiné est le 2.3.6-triméthylglucose.

A mon avis cette expérience n'entraîne pas la conviction définitive.

Haworth et Leitch ont extrait ce même triméthylglucose,

en 1918, des produits d'hydrolyse du lactose méthylé et Haworth et Hirst, en 1921, des produits d'hydrolyse du cellobiose méthylé. Ces auteurs donnent comme point de fusion + 118° et + 115-116° et comme pouvoir rotatoire stable, après addition d'une trace d'acide chlorhydrique à la solution méthylique, $\alpha_D = +69°,7$ et $+68°,7$.

Haworth et Hirst l'ont transformé, par méthylation, en tétraméthylglucose cristallisé et regardent cette transformation comme la preuve de la structure oxyde de butylène du triméthylglucose, ce qui confirme ce qu'ont dit déjà Denham et Woodhouse.

Récemment, en 1922, Irvine et Hirst ont repris l'étude de ce triméthylglucose. Ils l'ont préparé en l'extrayant des produits d'hydrolyse du lactose méthylé. Ils combinent d'abord l'ensemble des produits d'hydrolyse avec l'aniline : l'anilide du dérivé méthylé du galactose se sépare à l'état cristallisé. Dans le liquide séparé des cristaux, Irvine et Hirst décomposent l'anilide du dérivé méthylé du glucose puis transforment ce dérivé en glucoside par l'action de l'acide chlorhydrique à 0.5 p. 100 en solution dans l'alcool méthylique. Par distillation dans le vide profond, une première fraction est séparée qui renferme le glucoside du dérivé du galactose qui ne s'était pas entièrement séparé à l'état d'anilide. La deuxième fraction est le glucoside cherché. On l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse et on fait cristalliser le triméthylglucose dans l'éther. Le rendement est de 50 à 60 p. 100 du glucose existant dans le lactose.

Ce triméthylglucose, après de nombreuses cristallisations dans l'éther, se présente soit en fines aiguilles, fondant à +122-123°, soit en prismes courts fondant à +92-93°.

Son pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool méthylique est de $\alpha_D = +117°,7$ et tombe à $+88°,6$, sans catalyseur. Le produit cristallisé est donc la forme α. La mutarotation dans l'alcool méthylique est extraordinairement lente, mais il ne faut pas l'accélérer en ajoutant une trace d'acide chlorhydrique comme l'ont fait les auteurs précédents. Dans ces conditions, on trouve, après une demi-heure, un chiffre qui concorde bien avec ceux qui ont été donnés précédemment, $\alpha_D = +70°$ au lieu de $+69°,1$ et $+68°,7$, mais le pouvoir rotatoire continue à diminuer lentement par suite de la formation du glucoside.

Pour avoir un pouvoir rotatoire dont on soit sûr, Irvine et Hirst conseillent de le prendre dans l'eau. Dans ce dissolvant, le pouvoir rotatoire immédiat est de $\alpha_D = +90°,2$ et il se fixe à $+70°,5$ (sans addition d'un catalyseur).

Il a été impossible de préparer des dérivés caractéristiques de ce sucre : ni les oximes, ni les hydrazones, ni les anilides, ni les glucosides n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé. Il ne se condense pas avec l'acétone. Son identification repose donc uniquement sur l'obtention à l'état cristallisé de sa forme α, ce qui est relativement facile.

La forme β n'a pas été obtenue à l'état pur et cristallisé.

2.3-Diméthylglucose (1). — Il a été obtenu en méthylant par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent le benzylidène-méthylglucoside α, dérivé formé par l'union d'une molécule de benzaldéhyde et d'une molécule de méthylglucoside α, avec perte d'une molécule d'eau et dans lequel il n'existerait plus que deux oxhydryles libres, en 2 et en 3. Il se forme le diméthylbenzylidènemethylglucoside-α, cristallisé. L'hydrolyse a été faite en deux stades. Sous l'action de l'acide chlorhydrique à 1 p. 100, la molécule de benzaldéhyde est mise en liberté et il reste le diméthylméthylglucoside-α qui n'est hydrolysé que par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 à l'ébullition.

Les formes α et β ont été obtenues à l'état cristallisé. La forme α présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +81°,9$, tombant à $+50°,9$. La forme β présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +5°,9$, s'élevant à $+50°,9$ (solutions acétoniques).

Le diméthylglucose ainsi préparé serait le 2.3-diméthylglucose. Il donne une hydrazone cristallisée et ne peut pas former d'osazone, puisque l'oxhydryle voisin du groupe réducteur, intéressé dans la formation de l'osazone n'est pas libre dans ce sucre.

6-Monométhylglucose (2). — Il a été préparé en méthylant par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent le glucose-diacétone, et en hydrolysant par l'acide chlorhydrique à 0,4 p. 100 le monométhylglucosediacétone obtenu. Les formes α et β de ce sucre ont été obtenues à l'état cristallisé, la forme α en lames rectangulaires

(1) J. C. Irvine et J. P. Scott. The rotatory powers of partially methylated glucoses. *The chem. News*, 1912, t. **106**, p. 151.

J. C. Irvine et J. P. Scott. Partially methylated glucoses. Part. II. β.γ.Diméthyl-α-glucose and β.γ-dimethyl-β-glucose. *Journ. chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 575.

(2) J. C. Irvine et J. P. Scott. Partially methylated glucoses. Part III. Monomethylglucose and γ, ε, ζ-trimethylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 564.

J. C. Irvine et T. P. Hogg. Partially methylated glucoses. Part III. Monomethylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 1386.

J. C. Irvine et J. Patterson. The constitution of acetone derivatives of glucose and fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2146.

fondant à $+157$-$158°$ et la forme β en prismes aciculaires fondant à $+130$-$132°$. Le pouvoir rotatoire de la forme α est $\alpha_D = +96°,7$; celui de la forme β, $\alpha_D = +31°,9$. Le pouvoir rotatoire stable en solution aqueuse est $\alpha_D = +55°,5$.

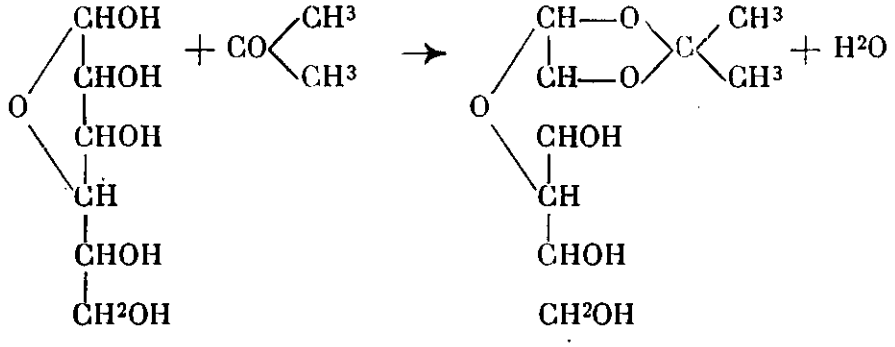
Le groupement méthyle est fixé sur la fonction alcool primaire qui est la seule libre dans le glucosediacétone. C'est donc le 6-monométhylglucose; son osazone a été obtenue à l'état cristallisé.

Passons maintenant à l'étude des dérivés méthylés lévogyres du glucose.

B. *Dérivés méthylés lévogyres du glucose.*

Ces dérivés sont, à l'heure actuelle, au nombre de deux, un triméthylglucose et un tétraméthylglucose.

Triméthylglucose lévogyre. — Ce composé a été obtenu, pour la première fois en 1913, par Irvine et Scott (1). Ces auteurs ont méthylé par la méthode à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent le glucose-monoacétone. Ce composé se forme, en même temps que le glucosediacétone, en faisant agir sur le glucose, en solution acétonique, une faible quantité d'acide chlorhydrique. Le glucose-monoacétone n'est pas réducteur et l'union de l'acétone avec le glucose se fait par le groupe réducteur et l'oxhydryle voisin de ce groupe réducteur. Dans ces conditions, Irvine et Scott lui donnaient la formule suivante :



et pensaient obtenir le 3.5.6-triméthylglucose.

Le produit de la réaction, le triméthylglucosemonoacétone a donné par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique aqueux un triméthylglucose, liquide et lévogyre, $\alpha_D = -8°,32$.

Irvine et Scott ont fait remarquer que cette action sur la lumière polarisée leur semblait anormale. Leur triméthylglucose réduisait,

(1) Partially methylated glucoses. Part I. ζ-monométhyglucose and γ, ε, ζ, triméthylglucose. *Journ. chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 564.

d'ailleurs instantanément, à froid, la solution alcaline de permanganate de potassium et était résinifié par la phényhydrazine, alors qu'il aurait dû donner une osazone s'il avait eu la structure supposée. C'est Irvine et Macdonald (1), en 1915, qui ont entrevu les premiers que ces réactions anormales pouvaient, peut-être, provenir de la structure du glucose lui-même.

L'étude du triméthylglucose lévogyre a été reprise récemment (1922) par Irvine et Patterson (2). Ils l'ont préparé en employant le même procédé qu'Irvine et Scott.

Le triméthylglucose lévogyre est un liquide sirupeux, incolore, distillant à $+153°$ sous $0^{mm},15$. Il réduit facilement la solution neutre de permanganate de potassium et il précipite, à froid, un oxydule cuivreux, jaune, dans la liqueur de Fehling. Son pouvoir rotatoire est, en solution aqueuse, de $\alpha_D = -15°,7$ et en solution alcoolique de $\alpha_D = -37°,3$.

Sous l'influence d'une faible quantité de gaz chlorhydrique il se combine très facilement à l'alcool méthylique pour donner un triméthylméthylglucoside lévogyre, ayant conservé la propriété de réduire instantanément la solution alcaline de permanganate de potassium.

Tétraméthylglucose lévogyre. — Il a été obtenu, en 1915, par Irvine, Fyfe et Hogg (3). C'est un liquide incolore, ressemblant à la glycérine. Il distille, sans décomposition, à $+122°$ sous $0^{mm},05$. Il présente, en solution aqueuse, un pouvoir rotatoire immédiat de $\alpha_D = -3°,8$, qui s'élève jusqu'à $-7°,2$. C'est un mélange des formes α et β de ce sucre.

Ses réactions sont, pratiquement, toutes anormales.

Il réduit instantanément le permanganate de potassium en solution alcaline; sous l'action de la phénylhydrazine, il forme une huile insoluble avec dégagement gazeux; il ne se combine pas avec l'aniline, alors que les dérivés méthylés dextrogyres du glucose s'y combinent facilement.

Par contre, il se combine très rapidement avec l'alcool méthylique en présence de 0,5 p. 100 de gaz chlorhydrique. A $+15°$, la combinaison est totale en 4 à 5 heures, alors qu'avec le tétraméthylglucose dextrogyre la combinaison est encore incomplète

(1) The formation and preparation of glucose monoacetone. *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 1701.

(2) The constitution of acetone derivatives of glucose and fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2146.

(3) Derivatives of a new form of glucose. *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 524.

au bout de 30 jours. Le tétraméthylméthylglucoside qui se forme est un liquide bouillant à $+105°$ sous $0^{mm},25$ et qui présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -14°,6$ en solution aqueuse. Il est hydrolysé à $+40°$ en solution dans l'acide chlorhydrique centinormal alors que, dans ces conditions, les tétraméthylméthylglucosides α et β ne sont pas attaqués.

Sous l'action du permanganate de potassium en solution alcaline, il est oxydé et donne, entre autres produits, un acide tétraméthylgluconique qui fournit par chauffage à $+60°$, dans le vide, une tétraméthylgluconolactone, différente de celle que l'on obtient par oxydation du tétraméthylglucose ordinaire.

Cette tétraméthylgluconolactone présente, en solution aqueuse, un pouvoir rotatoire immédiat de $\alpha_D = +59°$, s'abaissant, en 4 heures, à $+46°$.

Par réduction en solution éthérée par l'amalgame de sodium, on obtient une tétraméthylsorbite présentant un pouvoir rotatoire en solution aqueuse de $\alpha_D = -6°,2$. En présence d'acide borique, ce pouvoir rotatoire est d'abord exalté, $\alpha_D = -15°$, puis il diminue jusqu'à devenir nul, en 35 minutes, passe à droite, $+6°,8$ en 50 minutes et finalement redevient gauche, $\alpha_D = -2°,7$.

C'est donc un dérivé d'une forme de glucose présentant des propriétés réactionnelles plus énergiques que celles du glucose ordinaire.

Comment les auteurs anglais l'ont-il préparé?

On a vu que lorsqu'on méthyle par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, soit le méthylglucoside α, soit le méthylglucoside β et qu'on hydrolyse par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse le produit de la réaction, on obtient le tétraméthylglucose dextrogyre dérivant du glucose ordinaire « oxyde de butylène ».

Pour obtenir le tétraméthylglucose lévogyre, Irvine, Fyfe et Hogg ont méthylé, exactement de la même façon, un autre méthylglucoside découvert par Fischer, en 1914, et nommé le méthylglucoside γ (1).

A quoi peut bien correspondre ce méthylglucoside γ? et, d'abord, comment Fischer l'a-t-il obtenu?

On sait quo lorsqu'on traite le glucose en solution dans l'alcool méthylique anhydre par une faible quantité de gaz chlorhydrique, à la température d'ébullition du liquide ou en tube scellé, il se

(1) Ueber die struktur der beiden methylglucoside und über ein drittes methylglucoside. *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 1980.

forme un mélange des méthylglucosides α et β. Il est admis, d'ailleurs, qu'au bout d'un certain temps, ce mélange est en équilibre et que cet équilibre est en faveur du méthylglucoside α.

Or, il ne se forme pas dans cette réaction que les méthylglucosides α et β et Fischer a extrait, des eaux-mères de cristallisation de ces méthylglucosides, un troisième méthylglucoside. Bien qu'il ne l'ait pas obtenu à l'état cristallisé, Fischer a nettement établi qu'il différait des deux premiers et il l'a appelé « méthylglucoside γ », uniquement pour indiquer que c'était le *troisième* méthylglucoside isomère, extrait des produits de condensation du glucose avec l'alcool méthylique sous l'action du gaz chlorhydrique. Il ne faut donc pas chercher dans cette dénomination la moindre indication sur l'isomérie existant entre le méthylglucoside γ et les deux premiers, α et β.

Le méthylglucoside γ de Fischer présente des propriétés tout à fait caractéristiques comme l'ont montré Irvine, Fyfe et Hogg (1) qui ont repris son étude, en 1915.

Il se combine très facilement avec l'acétone; il réduit instantanément à froid la solution alcaline de permanganate de potassium; il absorbe de l'oxygène pour donner un composé neutre; il subit facilement l'autocondensation (2); il est hydrolysé par les acides dilués beaucoup plus rapidement que les méthylglucosides α et β et plus rapidement, même, que le saccharose.

Du liquide d'hydrolyse de ce méthylglucoside γ, on n'isole pourtant que du glucose ordinaire. Irvine, Fyfe et Hogg ont pensé que l'hydrolyse était accompagnée d'un changement de structure au cours duquel la forme de glucose existant dans le méthylglucoside γ et qui serait instable se tranformerait en forme stable « oxyde de butylène », et que la méthylation, en bloquant tous les oxhydryles libres du glucoside, devait empêcher ce changement de structure. On a vu que cette dernière supposition était exacte puisqu'en méthylant le méthylglucoside γ, ils avaient obtenu un tétraméthylglucose qui différait totalement du tétraméthylglucose ordinaire.

On était donc en présence d'une nouvelle isomérie dans la série des sucres. Comment expliquer cette nouvelle isomérie?

Irvine, Fyfe et Hogg ont estimé qu'elle ne pouvait provenir que

(1) Derivatives of a new form of glucose. *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 524.

(2) M. Cunningham. The application of the auto-condensation powers of γ-sugars to the synthesis of carbohydrates complex. *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. 113, p. 604.

de la constitution du noyau oxydique. Dans ces conditions, le glucose ordinaire possédant un noyau « γ-oxydique », le glucose existant dans le méthylglucoside γ, dans le tétraméthylglucose qui en dérive, doit posséder un noyau oxydique différent et l'on sait qu'il y en a 4 autres de possibles.

En s'appuyant sur les propriétés particulières de ces composés, notamment sur ce qu'ils réduisent instantanément à froid une solution alcaline de permanganate de potassium et qu'ils absorbent facilement l'oxygène pour donner un composé neutre, les auteurs anglais ont pensé à la possibilité d'un noyau α-oxydique ou « oxyde d'éthylène ». La réduction du tétraméthylglucose en une tétraméthylhexite montrant une exaltation du pouvoir rotatoire en présence d'acide borique est en faveur du noyau oxyde d'éthylène, car la rupture de ce noyau par hydrogénation fournit deux oxhydryles sur des atomes de carbone voisins et l'on sait, d'après les travaux de Boëseken, qu'il n'y a que les sucres possédant deux oxhydryles voisins qui présentent une telle exaltation du pouvoir rotatoire. Mais la formation, par oxydation au moyen du permanganate, d'un acide tétraméthylgluconique donnant une lactone est plutôt en faveur d'un noyau β-oxydique ou « oxyde de propylène ». Et les auteurs anglais ne formulent pas de conclusions fermes tout en indiquant pourtant leurs préférences pour le noyau « oxyde d'éthylène ».

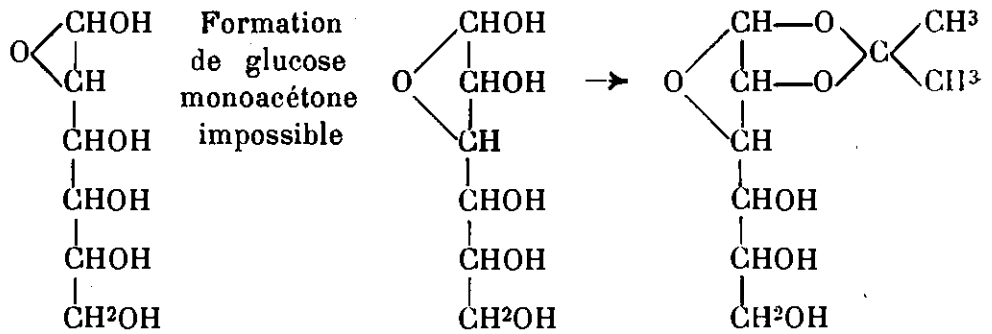
Récemment, à propos des combinaisons acétoniques du glucose, Irvine et Patterson sont revenus sur la structure de ce glucose instable (1).

Ils ont d'abord reconnu que la réduction du permanganate de potassium, en solution neutre ou alcaline, ne pouvait servir à distinguer un dérivé du glucose instable d'un dérivé du glucose stable et que cette réduction, surtout nette en solution neutre, devait être le fait d'une impureté accompagnant les dérivés du glucose instable, dont aucun n'a pu être obtenu encore à l'état cristallisé. Si on ajoute, à une solution d'un de ces dérivés, une solution neutre de permanganate de potassium jusqu'à ce que la réduction cesse, on peut récupérer la presque totalité du dérivé inaltéré qui n'agit plus alors sur la solution neutre de permanganate.

D'un autre côté, le glucosemonoacétone s'obtient par hydrolyse partielle du glucosediacétone et fournit, par méthylation et

(1) The constitution of acetone derivatives of glucose and fructose. *Journ. chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. 2146.

hydrolyse, un triméthylglucose lévogyre, dérivant par conséquent du glucose instable. Le glucose monoacétone et le glucose diacétone sont donc, eux aussi, des dérivés de ce même glucose instable. Or, si l'on attribue au glucose instable (glucose-γ) une structure oxyde d'éthylène, on ne voit pas comment peut se faire l'union du glucose avec la première molécule d'acétone, tandis que l'union se fait très bien avec un glucose « oxyde de propylène », puisque cette union doit intéresser 2 atomes de carbone voisins.



Autrement dit, Irvine et ses collaborateurs tendent, de plus en plus, maintenant, à attribuer à la forme instable du glucose, un noyau « oxyde de propylène », suivant en cela les conclusions formulées par Boëseken et Couvert, en 1921, à propos du saccharose (1) et sur lesquelles nous reviendrons.

Quoi qu'il en soit, que le noyau oxydique du glucose instable soit en α (oxyde d'éthylène) ou en β (oxyde de propylène), la preuve n'en est pas moins faite que le glucose peut exister sous une forme isomère de la forme ordinaire (oxyde de butylène) et que cette isomérie porte sur la structure du noyau oxydique.

Or, on a vu que le glucose « oxyde de butylène » existe sous deux formes par suite de l'isomérie supplémentaire produite par la formation du noyau oxydique et que ces deux formes sont représentées par le glucose α et par le glucose β. Quelle que soit la structure du noyau oxydique cette isomérie supplémentaire n'en subsiste pas moins et, les recherches continuant, on arrivera certainement à isoler les deux formes α et β du nouveau glucose, du glucose γ. Devant cette éventualité qui n'a pas échappé, en 1915, à Irvine, Fyfe et Hogg, il me semble que les auteurs anglais auraient dû faire disparaître, dès cette époque, le terme de glucose-γ pour désigner la nouvelle forme du glucose. Cette dénomination prête, dès maintenant, à confusion, et cette confusion ne

(1) La configuration de quelques sucres. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1921, t. 40, p. 354.

pourra que s'accentuer : quand on aura à désigner les formes α et β du glucose-γ, comment pourra-t-on dire pour être compris ?

Quand on aura fixé définitivement la nature de la liaison oxydique existant dans ce glucose, il sera facile de s'exprimer : on dira glucose « oxyde de propylène » ou glucose « oxyde d'éthylène », ou encore glucose « β-oxydique » ou glucose « α-oxydique », comme on dit déjà pour le glucose ordinaire, glucose « oxyde de butylène » ou « γ-oxydique ». Mais, en attendant, il y a le plus grand intérêt à abandonner irrévocablement la lettre γ pour le nouveau glucose et ses dérivés. Je crois que le terme « *glucose instable* » conviendrait parfaitement comme terme provisoire : il indique la propriété caractéristique de ce glucose et il ne préjuge pas de la nature véritable du noyau oxydique.

En acceptant ce terme, le méthylglucoside γ de Fischer doit être considéré comme un mélange des méthylglucosides α et β du « glucose instable ».

Comme le glucose n'est pas le seul hexose dont on connaisse, à l'heure actuelle, des formes instables, cette dénomination peut s'étendre, sans confusion, aux formes instables du fructose et du galactose, la forme instable du fructose étant particulièrement intéressante.

2° Dérivés méthylés du fructose.

L'étude des dérivés méthylés du fructose, comme celle des dérivés méthylés du glucose, a fait apparaître l'existence de deux formes de fructose, l'une étant le fructose stable ou « oxyde de butylène », l'autre un « fructose instable ». Nous allons étudier les dérivés méthylés de ces deux fructoses.

A. *Dérivés méthylés du fructose « oxyde de butylène ».*

Le premier essai de méthylation du fructose date de 1907. Il est dû à Purdie et Paul qui ont utilisé le procédé de méthylation à l'iodure de méthyle et à l'oxyde d'argent (1).

Purdie et Paul n'ont pas opéré cette méthylation sur un méthylfructoside cristallisé mais sur le produit résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le fructose en solution dans l'alcool méthylique. Ce produit est un mélange complexe renfermant plusieurs méthylfructosides dont les uns dérivent du fructose « oxyde de butylène » et les autres du fructose-γ ou fructose instable.

(1) The alkylation of *d*-fructose. *Journ. chem. Soc*, 1907, t. 91, p. 289.

Ils ont obtenu un *tétraméthylfructose* cristallisé en lames carrées, fondant à 98-99°, réduisant fortement la liqueur de Fehling à chaud. C'est la forme α du tétraméthylfructose : il présente, en solution aqueuse, une mutarotation descendante rapide; le pouvoir rotatoire initial est $\alpha_D = -124°,7$ et il se fixe à $-121°,3$. En solution alcoolique le pouvoir rotatoire initial, $\alpha_D = -94°,2$, s'abaisse à $-86°,7$.

Purdie et Paul considèrent ce tétraméthylfructose comme dérivé du fructose ordinaire.

L'étude de ce tétraméthylfructose a été reprise, en 1918, par Steele (1).

Steele l'a préparé en méthylant un méthylfructoside cristallisé, dont la préparation avait été donnée, en 1916, par Hudson et Brauns (2) et qui serait la forme β du méthylfructoside obtenu avec le fructose cristallisé. Il a apporté ainsi la preuve que le tétraméthylfructose cristallisé de Purdie et Paul est bien un dérivé du fructose ordinaire.

Irvine et Patterson (3) l'ont préparé de nouveau, en 1922, en suivant le procédé indiqué par Steele. Ils ont retrouvé les constantes indiquées par Purdie et Paul et ils ont cherché à déterminer sa structure en étudiant les produits d'oxydation obtenus sous l'action de l'acide nitrique dilué, et du permanganate de potassium alcalin. En oxydant le tétraméthylfructose par l'acide nitrique dilué, ils ont caractérisé un acide diméthoxyglutarique. En l'oxydant par le permanganate de potassium alcalin, ils ont obtenu un acide diméthoxybutyrique. D'après Irvine et Patterson, la formation de ces deux acides s'expliquerait par la présence d'un noyau γ-oxydique dans le tétraméthylfructose.

Un *triméthylfructose* a été préparé, en 1922, par les mêmes auteurs (4), au cours de la méthylation du fructosemonoacétone au moyen de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. Cette méthylation est laborieuse et il a fallu six traitements successifs pour obtenir le triméthylfructosemonoacétone qui a donné, par hydrolyse, le triméthylfructose.

Le triméthylfructose est un sirop visqueux, lévogyre, $\alpha_D = -115°,9$, en solution aqueuse.

(1) The structure of cristalline β-methylfructoside. *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 257.

(2) Crystalline β-methylfructoside and its tetracetate. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1216.

(3) 1.3.4.6-Tetramethylfructose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2696.

(4) J. C. Irvine et J. Patterson. The constitution of acetone derivatives of glucose and fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2146.

Il dérive du fructose « oxyde de butylène » puisqu'il a donné par méthylation le tétraméthylfructose cristallisé dont on vient de parler.

Le *6-monométhylfructose* a été préparé, en 1909, par Irvine et Hynd (1) en méthylant le fructosediacétone par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent. Le produit de la méthylation, le méthylfructosediacétone, a donné par hydrolyse le monométhylfructose. Ce sucre a été obtenu cristallisé sous sa forme α, fondant à + 122-123°. Il possède la mutarotation ; son pouvoir rotatoire immédiat, $\alpha_D = -70°,1$, s'abaisse à $-53°,1$.

Il réduit énergiquement la liqueur de Fehling à l'ébullition.

Il donne une osazone qui est identique avec l'osazone que donne le 6-monométhylglucose (voir page 1024). Le groupement méthoxy est donc fixé, dans les deux sucres, sur le même atome de carbone.

Le monométhylfructose se combine facilement à l'alcool méthylique sous l'action de l'acide chlorhydrique et donne un monométhylméthylfructoside qui se transforme, par méthylation, en tétraméthylfructose cristallisé, ce qui montre que le noyau oxydique est identique dans le monométhylfructose et dans le dérivé tétraméthylé cristallisé.

Ces trois dérivés méthylés du fructose sont lévogyres, comme le fructose lui-même. Les dérivés méthylés du fructose instable sont, au contraire, dextrogyres. On retrouve ainsi pour les dérivés méthylés du fructose la même différence que l'on avait remarquée pour les dérivés méthylés du glucose : les dérivés méthylés du glucose ordinaire agissent sur la lumière polarisée dans le même sens que le glucose, les dérivés méthylés du glucose instable agissent en sens contraire.

B. *Dérivés méthylés du fructose instable.*

Dans leur étude sur la méthylation du fructose, Purdie et Paul (2) ont obtenu, en même temps que le tétraméthylfructose « oxyde de butylène », cristallisé, un autre tétraméthylfructose, liquide, bouillant à + 142° sous 14 mm. Ce produit, débarrassé, par cristallisation, de la plus grande partie du tétraméthylfructose cristallisé qu'il renfermait, a montré un faible pouvoir rotatoire *droit* $\alpha_D = +4°$.

(1) Monomethyl Lœvulose and its derivatives : constitution of lœvulose-diacetone. *Journ. chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1220.

(2) *Loc. cit.*

Le travail d'Irvine et Robertson (1), en 1916, confirma les conclusions générales de celui de Purdie et Paul. En outre, en s'appuyant sur les propriétés réactionnelles énergiques du tétraméthylfructose droit, Irvine et Robertson ont pensé qu'ils étaient en présence d'un dérivé d'un fructose, à réactions spéciales, appartenant à la nouvelle série des sucres dont le glucose existant dans le méthylglucoside-γ de Fischer était le premier représentant.

La même année, Haworth et Law mettaient en évidence l'existence de ce fructose « instable » (fructose-γ) dans le saccharose et Haworth, en 1920, étudiait, en détails, le tétraméthylfructose dérivé de ce fructose.

Nous reviendrons sur ce point à propos de la constitution du saccharose.

En 1922, Menzies (2) a préparé le méthylfructoside-γ. Avec ce méthylfructoside, composé liquide, dextrogyre, il a préparé un tétraméthylfructose qui est le même que celui que l'on obtient comme produit d'hydrolyse du saccharose octométhylé et qui est un liquide, dextrogyre, distillant à $+95°$ sous $0^{mm},12$.

Irvine et Steele (3), en 1920, ont montré qu'en hydrolysant l'inuline méthylée, obtenue en méthylaut l'inuline par le sulfate de méthyle et la soude, il se formait un *triméthylfructose* dextrogyre $\alpha_D = +30°,5$ constitué par un liquide visqueux ressemblant à la glycérine. Sa solution aqueuse réduit à froid la liqueur de Fehling et à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

Ce triméthylfructose soumis à une méthylation ultérieure a donné un tétraméthylfructose identique avec celui qu'Haworth a obtenu en partant du saccharose méthylé. Il appartient donc à la série du fructose instable, comme son pouvoir rotatoire droit permettait de le penser.

Si on arrête la méthylation de l'inuline au moment où la teneur en méthoxy correspond à celle que donne une diméthylinuline et qu'on hydrolyse cette diméthylinuline, Irvine, Steele et Shannon (4) ont montré qu'il se formait un *diméthylfructose*, dextrogyre, $\alpha_D = +17°,1$, possédant toutes les propriétés des dérivés du

(1) Evidence indicating the existence of a new variety of fructose. A reactive form of methylglucoside. *Journ. chem. Soc.*, 1916, t. **109**, p. 1305.

(2) Methylfructoside-γ. *Journ. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2238.

(3) The constitution of polysaccharides. Part. I. The relationship of inulin to fructose. *Journ. chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. 1474.

(4) The constitution of polysaccharides. Part. IV. Inulin. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1060.

fructose instable et donnant, par méthylation, le tétraméthylfructose dextrogyre dont il a été question plus haut.

3° Dérivés méthylés du galactose.

Les dérivés méthylés du galactose ont été moins étudiés que ceux du glucose et que ceux du fructose.

En 1904, Irvine et Cameron (1) ont appliqué au galactose le procédé de méthylation de Purdie et Irvine. Ils se sont adressés au méthylgalactoside-α cristallisé. Ils ont obtenu le *tétraméthylgalactose* sous forme d'un liquide sirupeux, très réfringent, facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène. Le tétraméthylgalactose possède une saveur amère ; il réduit à l'ébullition la liqueur de Fehling et son pouvoir réducteur correspond à 22 p. 100 de celui du glucose.

Il distille à + 172° sous 13 mm. Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est $\alpha_D = +62°,6$. Il possède la mutarotation.

Traité, en solution méthylique, par l'acide chlorhydrique, ou traité par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent il donne un mélange des tétraméthylméthylgalactosides α et β, dont la forme β a été obtenue à l'état cristallisé. Le tétraméthylméthylgalactoside β possède un pouvoir rotatoire gauche en solution aqueuse $\alpha_D = -20°,9$ et droit en solution alcoolique, $\alpha_D = +30°,7$.

Le tétraméthylgalactose forme encore un autre dérivé caractéristique qu'il est plus facile d'obtenir que le galactoside β.

Irvine et Mac Nicoll (2) ont montré qu'en solution alcoolique, il formait avec l'aniline, un anilide cristallisé. Par cristallisation dans l'éther acétique, cet anilide forme de longues aiguilles soyeuses, fondant à + 192°. En solution acétonique, cet anilide présente une forte mutarotation tout à fait caractéristique, le pouvoir rotatoire initial étant $\alpha_D = -77°,1$ et le pouvoir rotatoire stable $\alpha_D = +37°,7$.

Préparé avec le méthylgalactoside-α, ce tétraméthylgalactose peut être considéré comme dérivé du galactose « oxyde de butylène ».

En 1905, Irvine et Cameron (3) ont préparé ce même tétraméthylgalactose en méthylant le méthylgalactoside-β cristallisé.

Dans une autre opération, au lieu d'employer le méthylgalacto-

(1) The alkylation of galactose. *Journ. chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1071.

(2) The constitution and mutarotation of sugar anilides. *Journ. chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1449.

(3) A contribution to the study of alkylated glucosides. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 900.

side-β cristallisé, ils ont méthylé les résidus de la cristallisation du méthylgalactoside-α, résidus dans lesquels ils pensaient que le méthylgalactoside-β avait dû s'accumuler.

Le produit méthylé a donné un tétraméthylgalactose dont les propriétés sont tout à fait différentes du tétraméthylgalactose obtenu précédemment : citons, entre autres, le pouvoir rotatoire qui est $\alpha_D = +3°,8$ au lieu de $\alpha_D = +62°,6$.

Sans entrer dans les détails, par analogie avec ce qu'on a vu pour le glucose et pour le fructose, il est permis de penser que ce deuxième tétraméthylgalactose doit appartenir à la série du glucose et du fructose « instables » (1).

Cette manière de voir s'appuie sur l'obtention à l'état pur et cristallisé de 4 pentacétylgalactoses différents dont deux appartiennent à la série du galactose « oxyde de butylène » et dérivent des formes α et β de ce galactose et deux autres proviennent d'un galactose dont le noyau oxydique est différent, mais encore de nature indéterminée. Ils dérivent, de la même façon, des formes α et β de ce nouveau galactose.

Le premier pentacétylgalactose a été préparé par Erwig et Kœnigs (2), en 1889, en traitant le galactose par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Ce dérivé fond à +142° et possède un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +7°,48$ dans le benzène et +25° dans le chloroforme.

En 1915, Hudson et Parker (3) l'ont transformé en un isomère en le traitant au B.-M. bouillant par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc.

Dans cette opération, il se fait un équilibre constitué par un mélange de 75 p. 100 du deuxième pentacétylgalactose et 25 p. 100 du premier.

Ce deuxième pentacétylgalactose fond à +95°,5 et présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +106°,6$ dans le chloroforme et +93°,5 dans le benzène.

Hudson regarde ces deux galactoses pentacétylés comme dérivés du galactose « oxyde de butylène », le deuxième, à fort pouvoir rotatoire, provenant du galactose α et le premier, à faible pouvoir rotatoire, du galactose β.

(1) M. Cunningham. A new form of methylgalactoside and its conversion into octamethyldigalactose and into a methyldigalactoside. *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 569.

(2) Ueber fünffach acetylirte galactose und dextrose. *B. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2207.

(3) Conversion of galactose pentacetate to an isomeric form. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1589.

Dans les eaux-mères de cristallisation du premier pentacétylgalactose, Hudson (1) a trouvé, en 1915, un troisième pentacétylgalactose, isomère, qu'il a obtenu à l'état pur et cristallisé. Ce troisième isomère est lévogyre, $\alpha_D = -41°,6$, en solution dans le chloroforme. Il fond à $+98°$.

L'isomérie ne peut s'expliquer ici que par un changement dans la structure du noyau oxydique du galactose.

Le troisième pentacétylgalactose, s'il en est bien ainsi, doit s'isomériser sous l'action de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc pour donner un quatrième pentacétylgalactose. C'est, effectivement, de cette manière que Hudson et Johnson ont préparé le quatrième isomère (2) qui a été obtenu, lui aussi, à l'état cristallisé. Il fond à $+87°$ et son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +61°,2$ dans le chloroforme et $+44°,8$ dans le benzène.

Dans l'isomérisation par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, l'équilibre est en faveur du troisième isomère qui existe dans le mélange dans la proportion de 77 p. 100, contre 23 p. 100 du quatrième isomère. On obtient le même équilibre que l'on parte de l'un ou l'autre des deux isomères, dont l'un représente la forme α et l'autre la forme β du nouveau galactose.

Maintenant que nous avons passé en revue les dérivés méthylés du glucose, du fructose et du galactose, nous allons voir de quelle utilité ils ont été dans l'étude de la constitution des hexobioses.

* * *

III. Constitution de quelques hexobioses naturels.

Jusqu'à ces dernières années, pour déterminer la constitution d'un hexobiose, on se contentait d'identifier les hexoses qu'on en obtient par hydrolyse, soit en les faisant cristalliser, soit en en préparant des dérivés caractéristiques. L'étude de l'hydrolyse fermentaire permettait, en outre, de reconnaître sous quelle forme, α ou β, existait, dans l'hexobiose, l'hexose dont le groupe réducteur était intéressé dans l'union des deux molécules. On sait, en effet, que l'émulsine renferme des ferments attaquant les combi-

(1) The existence of a third crystalline pentacetate of galactose. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1591.

(2) A fourth crystalline pentacetate of galactose and some related compounds. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1223.

naisons des formes β du glucose et du galactose et la levure de bière, séchée à l'air, des ferments attaquant les formes α des mêmes sucres.

On n'avait jamais essayé de reconnaître comment se faisait, dans un hexobiose, l'union du groupe réducteur d'un hexose avec l'autre hexose et l'on ne pouvait pas soupçonner que les hexoses qu'on obtenait à l'état cristallisé, après hydrolyse, pouvaient ne pas exister sous cette forme dans la molécule de l'hexobiose.

L'état de nos connaissances sur les sucres ne permettait pas de telles études qui n'ont été rendues possibles que grâce aux résultats fournis par les travaux sur la méthylation des oxhydryles alcooliques de ces composés.

La méthylation, en effet, amène le « bloquage » des oxhydryles libres de la molécule et ce bloquage empêche tout changement de structure consécutif à l'hydrolyse. En outre, si l'union des deux molécules se fait par le groupe réducteur d'un hexose et par un oxhydryle alcoolique de l'autre hexose, la méthylation bloquant tous les oxhydryles libres, on devra obtenir, après hydrolyse, un hexose méthylé, possédant un oxhydryle libre qui sera, précisément, l'oxhydryle intéressé dans l'union des deux hexoses et qui n'aura pas pu, à cause de cela, être méthylé. Si l'on peut déterminer, de façon exacte, la position de cet oxhydryle dans la molécule, on aura déterminé la position de l'attache des deux hexoses dans l'hexobiose.

On comprend que la constitution des hexobioses, restée jusqu'alors problématique, ait acquis un très grand intérêt puisqu'on pouvait avoir l'espoir de la fixer relativement facilement.

Haworth et ses collaborateurs ont étudié ainsi la constitution :

Du saccharose (Haworth et Law, 1916; Haworth, 1920; Haworth et Linnell, 1923; Haworth et Mitchell, 1923);
Du lactose (Haworth et Leitch, 1918);
Du maltose (Haworth et Leitch, 1918);
Du cellobiose (Haworth et Hirst, 1921);
De l'hexobiose de l'amygdaline (Haworth et Leitch, 1922).

Nous allons passer en revue tous ces travaux en commençant par ceux qui portent sur les hexobioses formés par deux molécules de glucose : maltose, cellobiose, hexobiose de l'amygdaline, puis par ceux qui ont trait au lactose et enfin au saccharose, et nous terminerons par quelques réflexions que ces études nous ont suggérées sur la synthèse du saccharose.

1° *Maltose.*

La méthylation du maltose a été essayée, dès 1905, par Purdie et Irvine (1) au moyen de leur procédé. Il y a oxydation du groupe réducteur du maltose à la première méthylation. Néanmoins, par hydrolyse du produit méthylé, Purdie et Irvine ont obtenu une certaine quantité de tétraméthylglucose cristallisé, fondant à + 84-85° et qui est identique avec le tétraméthylglucose « oxyde de butylène ».

En 1919, Irvine et Dick (2) ont voulu méthyler de nouveau le maltose par le même procédé. Pour éviter l'oxydation signalée par Purdie et Irvine ils ont traité, non pas le maltose pur, mais le méthylmaltoside. Pour préparer ce méthylmaltoside ils ont employé la méthode décrite par Mills (3), dans laquelle l'heptacétyliodomaltose est transformé en méthylmaltoside correspondant et les sept groupements acétylés enlevés ensuite par hydrolyse. Mais le produit qu'ils ont obtenu en méthylant le maltoside est un dérivé méthylé d'un produit de dégradation du maltose, et ils n'ont pu que confirmer les résultats de Purdie et Irvine en extrayant des produits d'hydrolyse le même tétraméthylglucose à l'état cristallisé.

Haworth et Leitch (4), en 1919, ont, par contre, réussi facilement la méthylation du maltose par le procédé de Haworth. Pour méthyler le maltose ils ont opéré de la façon suivante :

30 grammes de maltose ont été dissous, à chaud, dans un peu d'eau. A la solution refroidie on ajoute peu à peu, en agitant, 28^{cc},5 de sulfate de méthyle et 29 cm^3 d'une solution de soude à 30 p. 100. On maintient le mélange à + 35-40°; en une nuit le liquide perd toute action réductrice sur la liqueur de Fehling par suite de la formation du méthylmaltoside.

Pour effectuer la méthylation des oxhydryles alcooliques, la solution est portée à + 70° et on ajoute simultanément, en agitant, 85^{cc},5 de sulfate de méthyle et 82 cm^3 de solution de soude. Cette deuxième méthylation demande 1 h. 1/2, après quoi la solution est portée à + 100° pendant 1 heure.

(1) Synthesis from glucose of an octomethylated disaccharide. Methylation of sucrose and maltose. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1022.

(2) The constitution of maltose. A new example of degradation in the sugar group. *Journ. chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 593.

(3) Acetyl halogen sugars compounds and other sugar derivatives. *The chem. News*, 1912, t. **106**, p. 165.

(4) The constitution of the disaccharides. Part. III. Maltose. *Journ. chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 809.

L'extraction du produit formé a été faite par les moyens ordinaires dont j'ai déjà parlé à plusieurs reprises, et le maltoside méthylé a été purifié par distillation dans le vide profond. En partant de 30 grammes de maltose, on a obtenu 23 grammes d'un sirop incolore, distillant à $+195°$ sous $0^{mm},28$.

Pour assurer la méthylation complète, on peut alors revenir sans inconvénient au procédé de Purdie et Irvine : l'oxydation n'est plus à craindre.

Finalement, Haworth et Leitch ont obtenu un sirop incolore, distillant à $+189$-$190°$ sous $0^{mm},09$ et renfermant 53,52 p. 100 de méthoxy (théorie pour l'heptaméthylméthylmaltoside : 54,63 p. 100).

Le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +89°,5$ en solutions alcoolique et acétonique et $+81°,4$ en solution aqueuse.

L'hydrolyse a été faite à $+85$-$100°$, en solution aqueuse renfermant 0,5 p. 100 d'acide chlorhydrique. Elle peut se formuler ainsi :

$$\underset{\text{Heptaméthyl-méthylmaltoside.}}{C^{12}H^{14}O^3(OCH^3)^8} + 2H^2O = CH^3\text{-}OH + \underset{\text{Triméthylglucose.}}{C^6H^9O^3(OCH^3)^3} + \underset{\text{Tétraméthylglucose.}}{C^6H^8O^2(OCH^3)^4}$$

Les produits d'hydrolyse ont été séparés par distillation fractionnée dans le vide profond.

Une première fraction, distillant à $+120$-$121°$ sous $0^{mm},3$, a cristallisé entièrement par amorçage avec le tétraméthylglucose « oxyde de butylène ». Par recristallisation, le produit obtenu fondait à $+84$-$85°$ et présentait un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +83°$: c'est donc bien du tétraméthylglucose dérivé du glucose ordinaire.

Une deuxième fraction était un mélange et une troisième fraction a fourni un produit distillant à $+171°$ sous $0^{mm},23$. Ce produit renfermait une proportion de méthoxy s'élevant à 41,6 p. 100, la théorie pour un triméthylglucose étant 41,9.

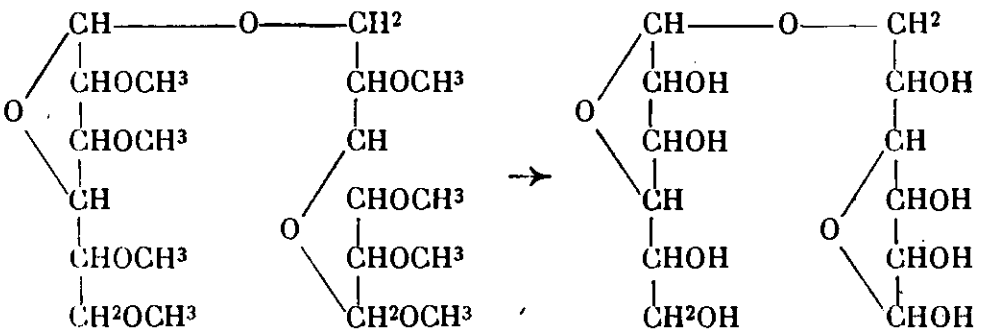
Le pouvoir rotatoire était de $\alpha_D = +71°,0$, en solution aqueuse.

Pour savoir à quel triméthylglucose ils avaient à faire, Haworth et Leitch ont cherché à le faire cristalliser sur amorce du 2.3.6-triméthylglucose de Denham et Woodhouse, mais sans succès. Comme leur produit ne fournit pas d'osazone, ce n'est pas le 3.5.6-triméthylglucose.

Pour décider entre les deux formes restant dont l'une, le 2.3.5-triméthylglucose possède une fonction alcool primaire libre, ils l'ont oxydé par l'acide azotique dilué et ils ont obtenu, comme on l'a vu précédemment (pages 1017 et 1018) une saccharomonolactone triméthylée qui ne peut se former qu'en partant du 2.3.5-triméthylglucose.

Le maltose renferme donc les deux molécules de glucose sous la forme « oxyde de butylène », puisque l'hydrolyse du maltose méthylé a donné le tétraméthylglucose et un triméthylglucose « oxyde de butylène ».

Le triméthylglucose ayant été identifié avec le 2.3.5-triméthylglucose qui possède la fonction alcool primaire libre, l'union des deux glucoses se fait par cette fonction alcool primaire d'un glucose et le groupe réducteur de l'autre glucose et l'on obtient la formule suivante pour l'heptaméthylméthylmaltoside d'où il est facile de déduire celle du maltose lui-même :



Heptaméthylméthylmaltoside. Maltose.

Cette formule du maltose est d'ailleurs identique avec celle que l'on trouve dans un certain nombre de publications. Elle a maintenant le mérite de s'appuyer sur des faits expérimentaux précis et l'on peut la considérer comme exacte, ce qu'il était impossible de faire avant les travaux de Haworth et Leitch.

2° *Cellobiose.*

La méthylation du cellobiose n'a été faite qu'en 1921, par Haworth et Hirst (1) en employant le même procédé que pour le maltose, c'est-à-dire sulfate de méthyle et soude, au début, iodure de méthyle et oxyde d'argent à la fin de l'opération. Il a fallu 3 traitements à l'iodure de méthyle pour arriver à la méthylation complète. L'heptaméthylméthylcellobioside est un produit distillant à + 190-200° sous 0^{mm},02, sous forme d'un sirop un peu jaune. Ce sirop s'est pris en cristaux incolores fondant à + 76-78°. En solution aqueuse, l'heptaméthylméthylcellobioside cristallisé possède un pouvoir rotatoire de + 9°.

L'hydrolyse acide de ce composé se fait comme celle de l'heptaméthylméthylmaltoside ; elle provoque le départ du groupement

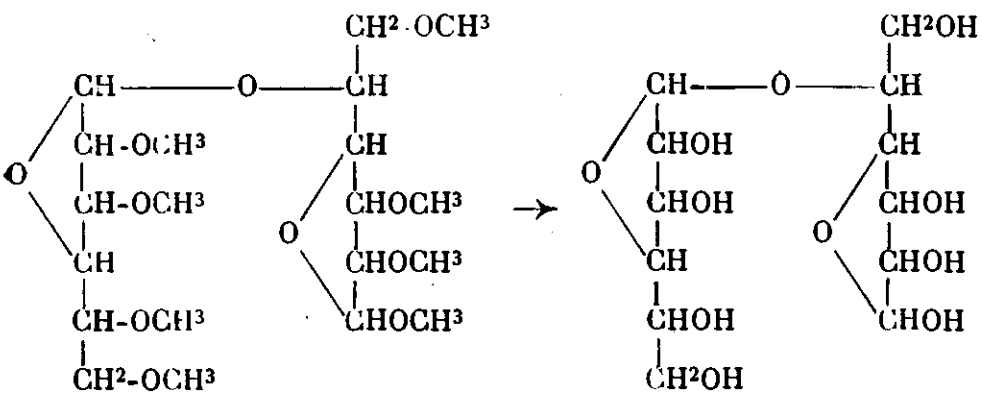
(1) The constitution of the disaccharides. Part. V. Cellobiose (cellose). *Journ. chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 193.

méthyle glucosidique uni au groupe réducteur du cellobiose méthylé, puis la séparation des deux glucoses méthylés dont l'un est un tétraméthylglucose et l'autre un triméthylglucose.

Le sirop restant après évaporation du liquide d'hydrolyse a été épuisé par l'éther bouillant qui a dissous le dérivé tétraméthylé qui a cristallisé. Les cristaux ont été purifiés par cristallisation dans le pétrole léger. Leur point de fusion, $+88$-$89°$, et leur pouvoir rotatoire stable, $\alpha_D = +83°,3$, en solution aqueuse, les identifient avec le tétraméthylglucose « oxyde de butylène ».

Le sirop, débarrassé ainsi du tétraméthylglucose, a donné des cristaux d'un triméthylglucose que la forme cristalline, la solubilité, le point de fusion, le pouvoir rotatoire, identifient avec le 2.3.6-triméthylglucose obtenu par Denham et Woodhouse dans l'hydrolyse de la cellulose méthylée, et qui dérive également du glucose « oxyde de butylène ».

Dans ce triméthylglucose, l'oxhydryle libre se trouve placé sur l'atome de carbone voisin de l'atome terminal, c'est donc un oxhydryle secondaire. La formule de l'heptaméthylméthylcellobioside et par suite celle du cellobiose sont donc les suivantes :



3° *Hexobiose de l'amygdaline.*

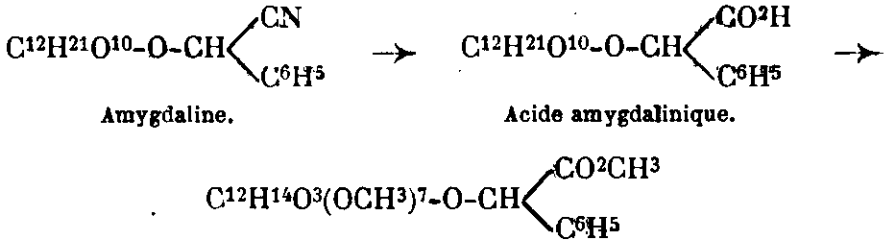
Cet hexobiose que l'on suppose exister dans la molécule de l'amygdaline n'a jamais pu être obtenu à l'état libre ; c'est même, à l'heure actuelle, le seul point qui reste encore obscur dans la constitution de l'amygdaline. Tous les efforts faits pour l'isoler par une hydrolyse spéciale de l'amygdaline n'ont pas abouti et Hawort et Leitch (1) n'ont pas été plus heureux dans l'hydrolyse

(1) The constitution of the disaccharides. Part. VI. The biose of amygdalin. *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1921).

de l'amygdaline après méthylation. Les résultats qu'ils ont obtenus n'en sont pas moins intéressants.

La méthylation de l'amygdaline n'est pas aussi simple que celle du maltose ou du cellobiose : il se fait des réactions complexes.

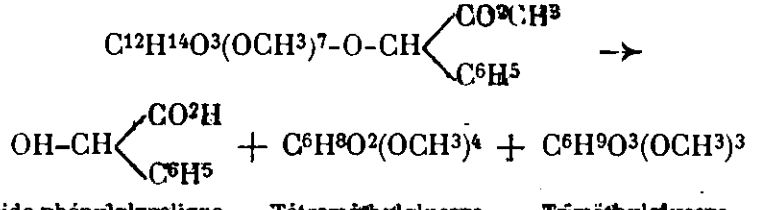
On sait que sous l'action des alcalis, même très dilués, l'amygdaline se transforme en un isomère, l'isoamygdaline, et que cette isomérisation ne porte que sur l'acide phénylglycolique existant dans la molécule, qui est la forme gauche dans l'amygdaline et la forme racémique dans l'isoamygdaline. On sait également que les alcalis, à chaud, hydrolysent la fonction nitrile et donnent le sel alcalin de l'acide amygdalinique. Ces deux réactions s'opèrent dès la première méthylation de l'amygdaline par le sulfate de méthyle et la soude, et, pour obtenir finalement l'*éther méthylique de l'acide heptaméthylamygdalinique*, il faut terminer la méthylation au moyen de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent :



Amygdaline. Acide amygdalinique.

Ether méthylique de l'acide heptaméthylamygdalinique,

Ce produit cristallise dans le pétrole léger en aiguilles incolores, fondant à $+91°$. En solution dans l'alcool méthylique, il présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -49°,3$. Il est à peu près insoluble dans l'eau, et son hydrolyse, à cause de cela, doit être réalisée dans l'alcool à 20° ou dans l'acétone aqueuse, en présence de 5 p. 100 d'acide chlorhydrique et à l'ébullition. Il se forme, par hydrolyse, de l'acide phénylglycoliqne, un tétraméthylglucose et un triméthylglucose :



Acide phénylglycolique. Tétraméthylglucose. Triméthylglucose.

L'acide phénylglycolique, racémique, a été facilement séparé du mélange des glucoses méthylés et caractérisé par son point de fusion. Le mélange des glucoses méthylés a été séparé en deux parties par traitement au pétrole léger : une partie a été obtenue

à l'état cristallisé et caractérisée par son point de fusion et son pouvoir rotatoire comme tétraméthylglucose « oxyde de butylène ».

L'autre partie a fourni à la distillation une substance sirupeuse, bouillant à +155-170° sous 0^{mgr},03 et présentant la composition d'un triméthylglucose.

Ce triméthylglucose possède la structure « oxyde de butylène » et est l'isomère 2.3.5 qui a déjà été rencontré dans les produits d'hydrolyse du maltose méthylé. Son identification a été faite par les procédés qui ont été indiqués à propos du maltose.

Les produits d'hydrolyse de l'hexobiose de l'amygdaline méthylée sont donc exactement les mêmes que ceux du maltose méthylé. Haworth et Leitch en concluent que la structure de cet hexobiose est forcément la même que celle du maltose. Ce n'est pourtant pas le maltose puisque l'émulsine des amandes qui hydrolyse si facilement l'hexobiose de l'amygdaline, est sans action sur le maltose.

Puisque le maltose est le glucoside α formé par l'union du groupe réducteur du glucose α avec le groupe alcoolique primaire de l'autre molécule de glucose, l'hexobiose de l'amygdaline qui possède exactement la même structure ne peut être que le glucoside β formé par l'union du groupe réducteur du glucose β avec le groupe alcoolique primaire de l'autre molécule de glucose.

Il y aurait, ainsi, entre le maltose et l'hexobiose de l'amygdaline la même isomérie qu'entre le méthylglucoside α et le méthylglucoside β.

En dehors de cet hexobiose de l'amydgaline, deux autres hexobioses isomères sont hydrolysés par l'émulsine des amandes et doivent être considérés comme des glucosides β (1), ce sont le cellobiose et le gentiobiose.

La constitution du cellobiose est connue depuis les travaux de Haworth et Hirst (voir page 1040) : l'union des deux glucoses se fait par le groupe réducteur du glucose β et l'oxhydryle alcoolique secondaire fixé sur l'atome de carbone en position 5. Le cellobiose et l'hexobiose de l'amygdaline ne sont donc pas identiques.

La constitution du gentiobiose n'est pas encore élucidée. Il n'y a que lorsque cette constitution sera connue que l'on sera fixé définitivement sur l'identité ou la non-identité du gentiobiose et de l'hexobiose de l'amygdaline. Si, dans le gentiobiose, l'union des deux glucoses se fait par le groupe réducteur du glucose β et

(1) Voir à ce sujet : M. Bridel. La synthèse biochimique des hexobioses. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 329.

l'oxhydryle alcoolique primaire de l'autre glucose, l'identité des deux sucres sera démontrée. Ajoutons que cette union peut encore avoir lieu par l'une des fonctions alcooliques secondaires situées sur les atomes de carbone en position 2 ou en position 3.

Le travail de Haworth et Leitch est encore intéressant à un autre point de vue : il démontre que l'hexobiose de l'amygdaline doit être un sucre réducteur. Il vient ainsi corroborer les résultats antérieurs et il fait justice d'un travail de Giaja (1) qui a prétendu, en 1910, avoir obtenu, au cours de l'hydrolyse de l'amygdaline par le suc d'*Hélix Pomatia*, la preuve que l'hexobiose de l'amygdaline n'était pas réducteur et qu'il était du type du tréhalose. Nous sommes absolument de l'avis de Hawort et Leitch à cet égard.

4° *Lactose.*

Le lactose a été méthylé, en 1918, par les mêmes auteurs (2) en appliquant le même procédé de méthylation que pour le maltose et le cellobiose. Ils ont obtenu ainsi l'heptaméthylméthyllactoside qui a distillé à $+195°$ sous $0^{mm},05$. Ce produit a cristallisé par trituration avec du pétrole léger et repos. Les cristaux ont été purifiés par une cristallisation dans le pétrole léger. Ils formaient des aiguilles incolores fondant à $+77$-$82°$ et présentaient la particularité d'être dextrogyres en solution aqueuse, $\alpha_D = +5°,19$, et lévogyres en solution dans l'alcool absolu ($\alpha_D = -16°,87$), dans l'alcool méthylique ($\alpha_D = -13°,04$) et dans l'acétone ($\alpha_D = -13°,64$).

L'acide chlorhydrique à 5 p. 100 hydrolyse à $+100°$, en 2 h. 1/2, l'heptaméthylméthyllactoside. Dans le lactose, c'est le groupe réducteur du glucose qui reste libre et l'union se fait par le groupe réducteur du galactose et un groupe alcoolique du glucose : les produits d'hydrolyse du lactose méthylé doivent donc être constitués par un tétraméthylgalactose et un triméthylglucose.

Le tétraméthylgalactose « oxyde de butylène » fournissant avec l'aniline un dérivé cristallisé caractéristique, Haworth et Leitch ont cherché à obtenir ce dérivé en faisant digérer le mélange des hexoses méthylés, obtenu par hydrolyse, avec un excès d'aniline en solution alcoolique. Il s'est séparé, par refroidissement, un anilide cristallisé qui s'est montré identique par

(1) Sur l'isolement d'un sucre biose dérivant de l'amygdaline. *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 793.

(2) W. N. Haworth et G. C. Leitch. The constitution of the disaccharides. Part. II. Lactose and melibiose. *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **103**, p. 188.

son point de fusion (+ 192°) et son pouvoir rotatoire immédiat avec l'anilide du tétraméthylgalactose.

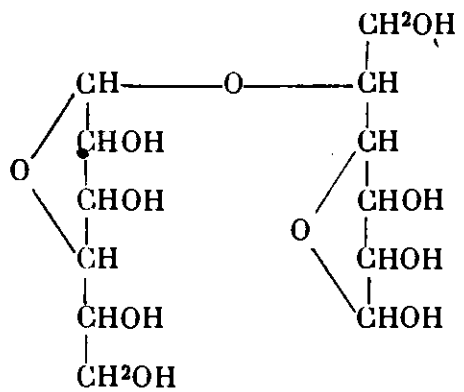
Le lactose renferme donc le galactose « oxyde de butylène » combiné par son groupe réducteur.

L'anilide du glucose méthylé a été décomposé de façon à mettre en liberté le glucose méthylé. Ce produit a cristallisé en aiguilles fines, fondant à + 118-119° et présentant un pouvoir rotatoire stable de $\alpha_D = +69°,1$.

Sa composition correspond à celle d'un triméthylglucose et son identité avec le 2.3.6-triméthylglucose de Denham et Woodhouse ne fait aucun doute.

L'hydrolyse du lactose méthylé fournit donc le tétraméthylgalactose « oxyde de butylène » et le 2.3.6-triméthylglucose « oxyde de butylène », qui possède un oxhydryle libre en position 5.

La formule du lactose se déduit facilement, l'union se faisant par le groupe réducteur du galactose et l'oxhydryle en position 5 du glucose :



Lactose.

Ainsi, la constitution du lactose est exactement la même au point de vue attache avec le glucose, que celle du cellobiose : le groupe réducteur d'une molécule est uni à l'autre molécule par l'oxhydryle secondaire fixé à l'atome de carbone voisin de celui qui porte la fonction alcool primaire. La seule différence réside dans ce fait que le groupe réducteur fait partie d'une molécule de glucose dans le cellobiose et d'une molécule de galactose dans le lactose.

Le lactose est donc un galactoside d'alcool secondaire comme le cellobiose est un glucoside d'alcool secondaire.

Nous venons de voir comment sont constitués quatre hexobioses réducteurs; une réflexion s'impose : il est curieux de remarquer que dans ces quatre hexobioses l'union du groupe réducteur d'une molécule se fait soit avec l'oxhydryle fixé à l'atome de carbone

terminal (fonction alcool primaire), soit avec l'oxhydryle fixé à l'atome de carbone voisin de ce dernier (fonction alcool secondaire) et que les deux autres fonctions alcool secondaire du glucose, situées en 2 et en 3, sur les atomes de carbone faisant partie du noyau oxydique, ne sont intéressées dans aucune de ces liaisons.

Peut-être faut-il voir dans ce fait un empêchement provoqué par la constitution même du noyau oxydique?

5° *Saccharose.*

Le premier essai de méthylation du saccharose a été fait, en 1903, par Purdie et Irvine (1). Au bout de quatre méthylations successives, ils ont obtenu une huile dont ils n'ont donné aucune propriété.

Cette huile a été hydrolysée par l'acide chlorhydrique à 1,5 p. 100 à l'ébullition. Des produits d'hydrolyse, Purdie et Irvine ont réussi à extraire le tétraméthylglucose « oxyde de butylène » à l'état cristallisé. En admettant que leur substance huileuse ne soit pas un produit d'altération du saccharose méthylé, cette recherche montre que la partie glucose de la molécule du saccharose existe sous la forme « oxyde de butylène ».

Purdie et Irvine (2) sont revenus, en 1905, sur la même sujet, mais sans plus de succès. Le liquide visqueux, neutre, obtenu par méthylation ne renfermait que 50,93 p. 100 de méthoxy, alors que l'octométhylsaccharose doit en renfermer 54,62 p. 100. Le tétraméthylglucose a été extrait à l'état cristallisé des produits d'hydrolyse.

En donnant sa nouvelle méthode de préparation des sucres méthylés au moyen du sulfate de méthyle et de la soude, Haworth l'a illustrée de quelques exemples parmi lesquels se trouve la méthylation du saccharose.

Dès la première méthylation, il a obtenu l'heptaméthylsaccharose, sirop visqueux, distillant à $+191$-$195°$ sous $0^{mm},18$ et présentant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +68°,5$ en solution dans l'alcool méthylique.

Avec le sulfate de méthyle et la soude, il est impossible de pousser plus loin la méthylation et d'arriver au dérivé octométhylé. Cela est dû à la faible solubilité dans la soude du dérivé hepta-

(1) *Loc. cit.*

(2) Synthesis from glucose of an octomethylated disaccharide. Methylation of sucrose and maltose. *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 1022.

méthylé qui échappe ainsi à l'action du sulfate de méthyle. Pour préparer l'octométhylsaccharose, il a été nécessaire de revenir à l'emploi de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. Le saccharose heptaméthylé est facilement soluble dans l'iodure de méthyle et il a suffi de deux traitements pour parvenir à la méthylation complète.

L'*octométhylsaccharose* (1) est un liquide légèrement visqueux, incolore, distillant à $+176°$, sous $0^{mm},05$. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +66°,7$, c'est-à-dire identique à celui du saccharose lui-même.

L'étude des produits d'hydrolyse du saccharose octométhylé a été faite, en 1916, par Haworth et Law (2), la méthode de Haworth permettant d'obtenir ce sucre en quantité suffisante.

Haworth et Law ont remarqué tout d'abord qu'au cours de l'hydrolyse de l'octométhylsaccharose, il ne se produisait pas d'interversion du sens de la rotation comme au cours de l'hydrolyse du saccharose lui-même. On sait qu'avec le saccharose le pouvoir rotatoire passe de $+66°,5$ à $-20°$. Avec l'octométhylsaccharose, le pouvoir rotatoire a passé de $+66°,7$ à $+57°$. Ce n'est pas ce que les auteurs attendaient.

En effet, ils pensaient obtenir dans cette hydrolyse, le tétraméthylfructose « oxyde de butylène » et le tétraméthylglucose « oxyde de butylène » qui possèdent respectivement un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -121°,3$ et de $\alpha_D = +83°$. Un mélange équimoléculaire de ces deux produits devait donner un pouvoir rotatoire gauche de $\alpha_D = -18°$ environ. Or, le chiffre trouvé dans l'hydrolyse de l'octométhylsaccharose, $\alpha_D = +57°$, est tout à fait différent.

Pour reconnaître la cause de cette différence, Haworth et Law ont séparé les produits d'hydrolyse par distillation fractionnée dans le vide de la trompe de Gaëde. Ils ont obtenu trois fractions dont la troisième, distillant à $+138$-$150°$ sous $1^{mm},1$, a cristallisé entièrement. Les cristaux, purifiés par des cristallisations dans l'éther de pétrole, ont été identifiés par leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire avec le tétraméthylglucose « oxyde de butylène ».

La partie glucose de la molécule du saccharose est donc cons-

(1) HAWORTH. A new method of preparing alkylated sugars. *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 8).

(2) The constitution of the disaccharides. Part. I. The structure of sucrose. *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. **109**, p. 1314.

tituée par du glucose ordinaire, puisque le tétraméthylglucose obtenu est un dérivé de ce glucose ordinaire.

Haworth et Law en concluent que la différence doit tenir à la partie fructose de la molécule.

La première fraction de leur distillat, passant à + 118-120° sous $0^{mm},9$ n'a pas cristallisé sur amorce de tétraméthylfructose lévogyre; elle est restée sous la forme d'une huile légèrement visqueuse, *dextrogyre*.

Dès lors, Haworth et Law ont pensé qu'ils avaient affaire à un dérivé d'une forme spéciale du fructose, qu'ils ont cherché à rapprocher de la forme spéciale du glucose, existant dans le méthylglucoside-γ de Fischer, dont Irvine, Fyfe et Hogg avaient étudié les propriétés.

Il existerait donc dans le saccharose, non pas le radical du fructose ordinaire, mais le radical de cette forme spéciale de fructose.

Haworth (1) a élucidé définitivement cette question en 1920.

Il a réussi d'abord à séparer complètement la partie fructose de la partie glucose des produits d'hydrolyse du saccharose méthylés. Mais pour cela, il ne s'est pas adressé au saccharose octométhylé, les points d'ébullition des deux hexoses tétraméthylés formés par hydrolyse n'étant pas assez différents pour permettre une séparation complète. Il a hydrolysé l'heptaméthylsaccharose, produit qu'on obtient directement dans la méthylation du saccharose par le sulfate de méthyle.

L'heptaméthylsaccharose, hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué, à + 60°, a donné un mélange d'un hexose tétraméthylé et d'un hexose triméthylé. Le pouvoir rotatoire a passé, au cours de l'hydrolyse, de + 64°,2 à + 52°. Le mélange de ces deux hexoses est facilement séparable par distillation fractionnée dans le vide de la pompe de Gaëde : l'hexose tétraméthylé a distillé à + 110-112° sous $0^{mm},35$ et l'hexose triméthylé à + 170° sous $0^{mm},43$.

Haworth a reconnu que le triméthylhexose était un dérivé du glucose : par méthylation, il a donné le tétraméthylglucose cristallisé. Il s'ensuit que le tétraméthylhexose est un dérivé du fructose.

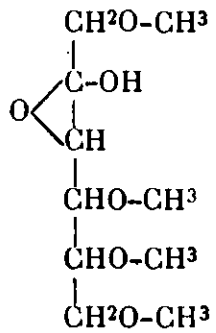
Ce tétraméthylfructose distillant à + 110-112° sous $0^{mm},35$, est un liquide dextrogyre, $\alpha_D = + 31°,7$. Si on calcule le pouvoir rotatoire d'un mélange équimoléculaire de ce composé et du tétraméthylglucose ($\alpha_D = + 83°$), on trouve $\alpha_D = + 57°,3$. Or, dans l'hydro-

(1) The constitution of the disaccharides. Part. IV. The structure of the fructose residue in sucrose. *Journ. chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. 199).

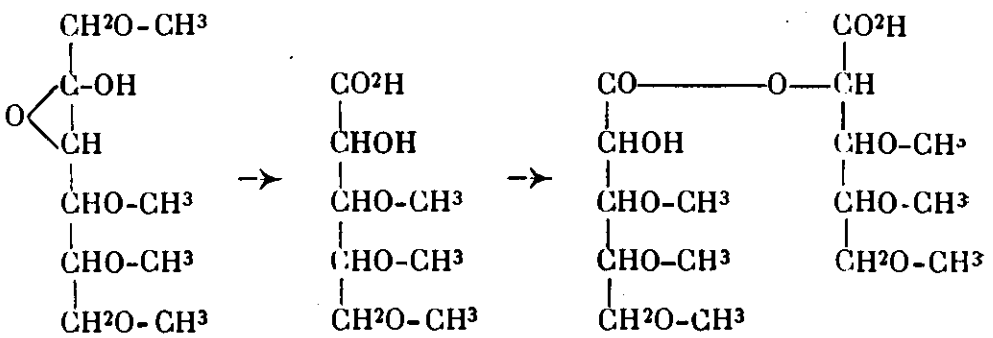
lyse de l'octométhylsaccharose, le pouvoir rotatoire passe de $\alpha_D = +66°,7$ à $\alpha_D = +57°$. La concordance est frappante.

Haworth range ce tétraméthylfructose, dextrogyre, dans la classe des sucres que les auteurs anglais appellent provisoirement « sucres oxydes d'éthylène » ou « sucres-γ » et pour lesquels j'ai proposé le terme de « sucres instables » en attendant que la structure de leur noyau soit définitivement fixée.

Il lui attribue la formule :



Pour donner une base expérimentale à cette formule, Haworth a oxydé son tétraméthylfructose au moyen de l'acide nitrique dilué, à $+60°$. Il a obtenu un produit dont la composition centésimale et les propriétés lui permettent de le considérer comme un éther acide formé de l'union de deux molécules d'un acide-alcool-α, triméthylé :

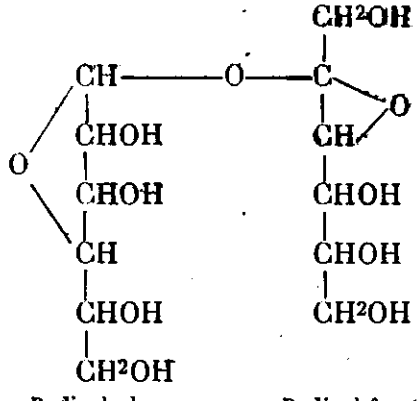


La formation de ce produit serait en faveur de la formule « oxyde d'éthylène » proposée pour le tétraméthylfructose, mais la preuve définitive de l'exactitude de cette formule est encore à faire.

Quoi qu'il en soit, ce qu'on doit retenir des travaux que je viens d'exposer, c'est que si on hydrolyse le saccharose octométhylé, on obtient le glucose tétraméthylé « oxyde de butylène » et un fructose tétraméthylé différent de celui que donne la méthylation du fructose ordinaire. Ce n'est donc pas le fructose ordinaire, « oxyde de butylène » qui existe dans la molécule du saccharose,

mais un fructose particulier, « oxyde d'éthylène » dont Irvine et Steele ont d'ailleurs démontré également l'existence dans l'inuline.

Haworth et Law proposent, en conséquence, de représenter le saccharose par la formule suivante :



Saccharose. 1re formule.

Cette nouvelle formule expliquerait mieux la facile hydrolyse par les acides, car on sait combien se rompt facilement le noyau oxyde d'éthylène sous l'action des acides dilués, alors qu'il est stable vis-à-vis des alcalis.

Toutefois, pour des raisons que je vais exposer, Boëseken et Couvert (1) n'admettent pas cette formule.

Pour déterminer la situation des oxhydryles dans le radical fructose du saccharose, ils font intervenir de nouvelles considérations basées sur l'influence qu'exerce l'acide borique sur le pouvoir conducteur de solutions de saccharose. Cette influence est négative.

Or, en examinant la formule ci-dessus, on voit que dans le radical fructose, il existe trois oxhydryles à la suite l'un de l'autre comme dans la glycérine.

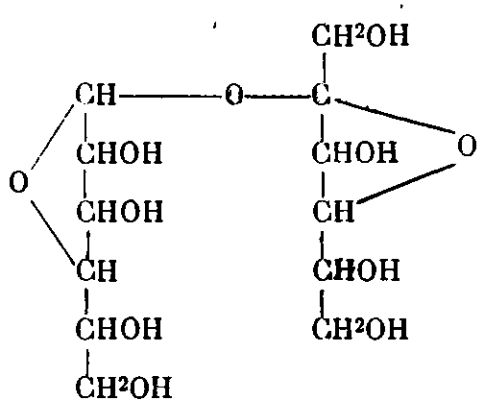
La glycérine exerçant une influence positive très prononcée sur la conductibilité de l'acide borique, si le saccharose était un dérivé de la glycérine comme l'indique la formule de Haworth, on devrait retrouver cette même influence positive.

L'influence négative plaide donc contre la formule de Haworth.

En conséquence, Boëseken et Couvert proposent un noyau « oxyde de propylène » pour le radical fructose. Le produit d'oxydation trouvé par Haworth avec le fructose tétraméthylé peut d'ailleurs s'obtenir aussi bien avec ce noyau qu'avec le noyau « oxyde d'éthylène ».

(1) La configuration de quelques sucres. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1921, t. 40, p. 273.

La formule du saccharose est alors la suivante :



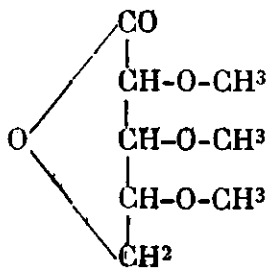
Saccharose. 2e formule.

Dans deux mémoires tout récents, Haworth et Linnell (1), d'une part, Haworth et Mitchell (2), d'autre part, reviennent sur la formule de constitution du saccharose. Ils n'admettent ni cette dernière formule, ni la première, proposée par Haworth. D'après eux, en effet, le « fructose instable » ne possède ni un noyau « oxyde d'éthylène », ni un noyau « oxyde de propylène », mais un noyau « oxyde d'amylène ».

Comment sont-ils arrivés à une telle conclusion?

Ils ont étudié les produits d'oxydation que le tétraméthylfructose, provenant de l'hydrolyse du saccharose méthylé, fournit sous l'action de l'acide nitrique dilué (Haworth et Linnell) et sous l'action du permanganate de potassium en solution alcaline (Haworth et Mitchell).

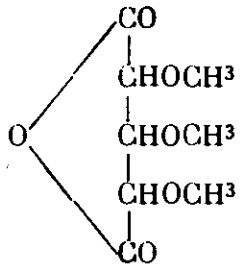
En oxydant le tétraméthylfructose par l'acide nitrique dilué, Haworth et Linnell ont obtenu un produit distillant à $+129^{\circ}$ sous une pression de $0^{mm},1$, dextrogyre, $\alpha_D = +18^{\circ},5$. Ce produit était une lactone d'un acide monobasique. Ses propriétés et les résultats analytiques en font une *triméthoxyvalérolactone :*



(1) The constitution of the disaccharides. Part. VII. Sucrose. *Journ. chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 294.

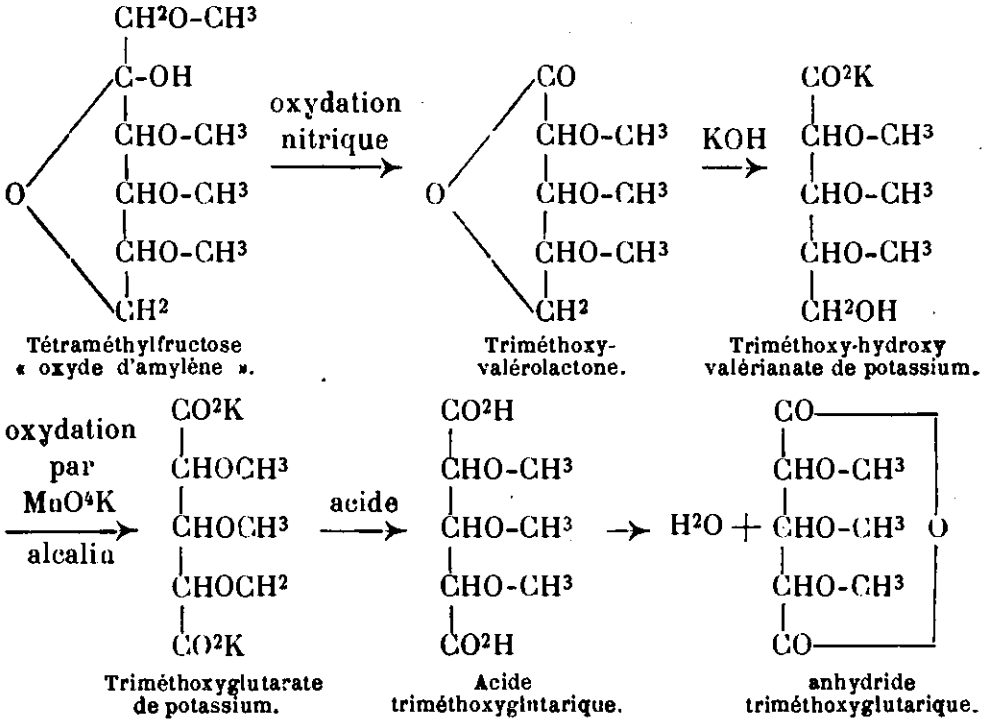
(2) The constitution of the disaccharides. Part. VIII. Sucrose. *Journ. chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 301.

Cette triméthoxyvalérolactone, oxydée, en milieu alcalin, par le permanganate de potassium a donné un liquide incolore, distillant à $+100^{\circ}$ sous une pression de $0^{mm},05$ et ayant les propriétés de l'*anhydride triméthoxyglutarique* :



Avec cet anhydride, Haworth et Linnell ont préparé l'éther diméthylique de l'acide triméthoxyglutarique.

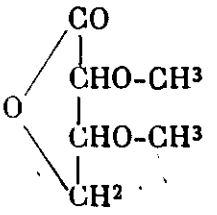
L'obtention de ces produits d'oxydation ne peut s'expliquer qu'en supposant que le tétraméthylfructose possède un noyau « oxyde d'amylène », comme le montrent les formules suivantes :



Pour expliquer la formation d'une lactone δ sous l'action de l'acide nitrique dilué, les auteurs anglais supposent que le noyau « oxyde d'amylène » du sucre primitif résiste à l'oxydation qui ne porte que sur le groupe $\rightarrow$C-OH qui se trouve transformé en groupe $>$CO, le noyau « oxyde d'amylène » passant ainsi à la structure lactone-δ sans se décomposer.

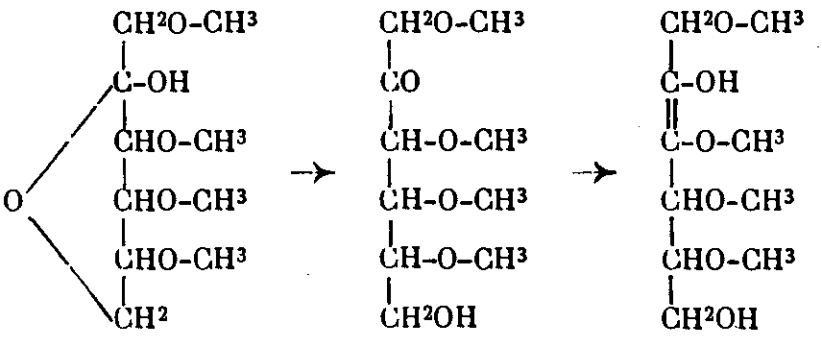
L'étude des produits d'oxydation obtenus au moyen du permanganate de potassium en liqueur alcaline vient confirmer l'existence du noyau « oxyde d'amylène » du tétraméthylfructose.

Haworth et Mitchell ont obtenu une lactone en C^4, la diméthoxybutyrolactone :

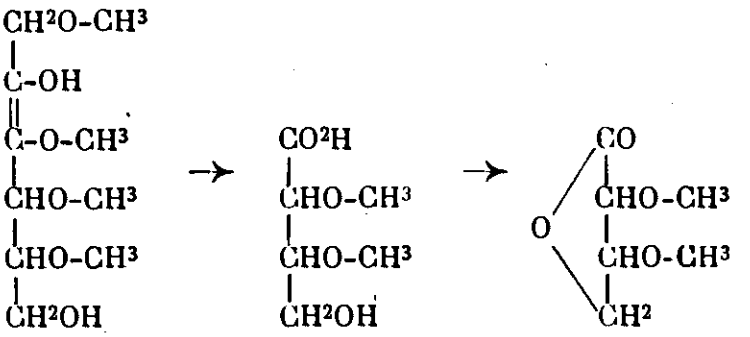


L'obtention de cette lactone ne peut s'expliquer que par l'absence d'un groupement méthoxylé à l'atome de carbone terminal de la chaîne, absence due à ce que l'oxhydryle existant sur cet atome de carbone était engagé dans la formation du noyau oxydique du fructose tétraméthylé.

L'obtention d'une chaîne à quatre atomes de carbone s'expliquerait, suivant les auteurs anglais, par la cétonisation suivie de l'énolisation avec introduction d'une double liaison entre le 2e et le 3e atome de carbone sous l'action des alcalis :

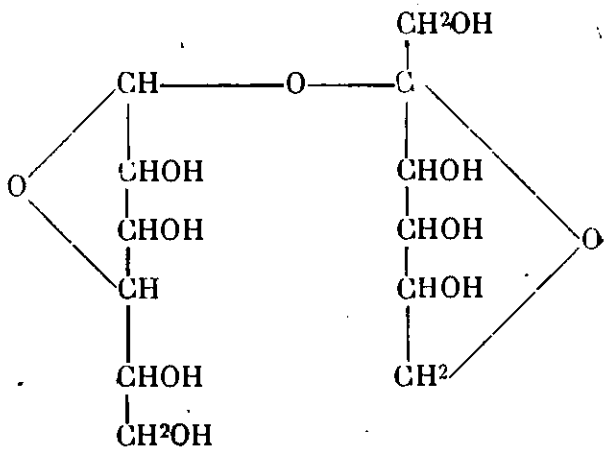


Sous l'action du permanganate de potassium, l'oxydation porterait alors sur cette double liaison qui serait rompue et il y aurait formation d'un acide avec perte d'une molécule d'alcool méthylique :



Cet acide donnant, par lactonisation, la diméthoxybutyrolactone.

Il ressort de tout cela que si on admet ces résultats des auteurs anglais, le saccharose doit posséder la formule suivante :

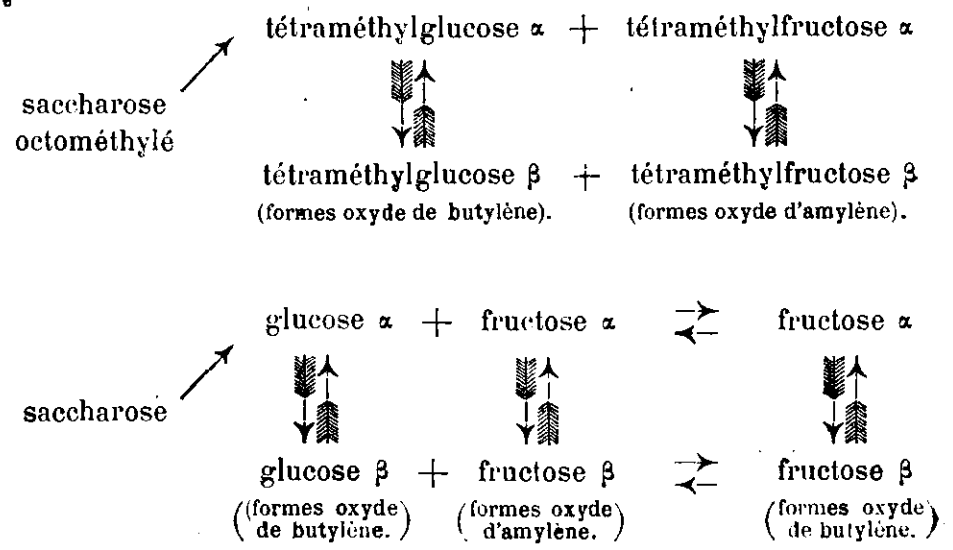


Saccharose. 3e formule.

dans laquelle la partie de la molécule correspondant au fructose « instable » porte un noyau « oxyde d'amylène ».

Que ce soit cette formule qui représente d'une façon définitive le saccharose, que ce soit celle de Boeseken et Couvert ou même celle de Haworth, comment peut-on expliquer, de façon rationnelle, que l'on obtienne comme produit d'hydrolyse du saccharose le sucre interverti, autrement dit, un mélange équimoléculaire de glucose « oxyde de butylène » et de fructose « oxyde de butylène »?

Le schéma suivant de l'hydrolyse du saccharose octométhylé et de celle du saccharose, emprunté à Haworth et Law, rend compte des transformations qui se passent au cours de ces deux hydrolyses :



Les flèches simples représentent les changements de structure, le premier changement étant une simple hydrolyse. Les flèches pennées indiquent les transformations stéréochimiques que subissent les sucres réducteurs en solution.

On voit que dans l'hydrolyse du saccharose octométhylé, la méthylation préalable de tous les oxhydryles libres supprime les transformations de structure et c'est pourquoi on retrouve, comme produits d'hydrolyse, le tétraméthylglucose « oxyde de butylène » et le tétraméthylfructose « oxyde d'amylène ».

Au contraire, au cours de l'hydrolyse du saccharose, comme tous les oxhydryles sont libres, une transformation de structure des produits d'hydrolyse, est possible : elle a lieu dans la partie fructose de la molécule, le fructose « oxyde d'amylène » se transformant en fructose « oxyde de butylène ».

Il est bon de faire remarquer que les auteurs anglais ont représenté la transformation du fructose « oxyde d'éthylène » en fructose « oxyde de butylène » comme une transformation réversible.

A la vérité, je crois que, s'il y a réellement un équilibre entre ces deux formes de fructose, cet équilibre est tellement en faveur du fructose « oxyde de butylène » que l'on peut considérer la proportion de fructose « oxyde d'amylène » comme pratiquement nulle dans les liquides d'hydrolyse du saccharose.

D'après cela, on ne peut plus figurer l'hydrolyse du saccharose par la simple équation habituelle qui ne rend pas compte de ce qui se passe; on doit regarder cette hydrolyse comme un des exemples les plus remarquables que la Chimie organique peut fournir, d'une série complexe de transformations.

*
* *

Que l'on admette pour le saccharose la formule de Haworth et Law ou celle de Boëseken et Couvert ou celle de Haworth et Linnell comme nous le faisons, les conclusions sont les mêmes : la molécule du saccharose est formée d'un radical glucose ordinaire ou « oxyde de butylène » et d'un radical fructose particulier, instable « oxyde d'amylène », qui n'a pas encore pu être isolé, à cause, précisément, de son instabilité à l'état libre. Le sucre interverti est formé, par contre, d'une molécule de glucose ordinaire et d'une molécule de fructose ordinaire « oxyde de butylène ». Autrement dit, dans l'hydrolyse du saccharose, sans manifestation apparente, un des produits de la réaction, le fructose, *disparaît* du milieu au fur et à mesure de sa formation, en changeant de structure.

Cette disparition d'un des produits de la réaction donne une explication plausible d'un certain nombre de faits qu'on relève dans l'action du ferment spécifique du saccharose, la sucrase, faits que je voudrais rappeler brièvement.

De même que Wroblewski (1) et que Visser (2) avaient été tentés de reproduire le saccharose par voie biochimique en s'appuyant sur les premières expériences de Croft Hill (3), et cela sans succès, de même, en mettant à profit nos propres expériences de synthèse de glucosides (4), j'ai essayé, avec Bourquelot, de préparer synthétiquement le saccharose, et cela, dès 1912. Les nombreuses recherches que nous avons faites sur ce sujet n'ont jamais été publiées parce qu'elles ont toujours abouti à des résultats négatifs. On peut en résumer rapidement les points principaux :

Si on ajoute de la sucrase à une solution aqueuse, concentrée, de glucose, la rotation et le pouvoir réducteur du liquide ne changent pas.

Si on fait la même expérience sur une solution concentrée de fructose, le résultat est le même.

Ajoutons maintenant 1 à 2 p. 100 de fructose dans la solution concentrée de glucose ou 1 à 2 p. 100 de glucose dans la solution concentrée de fructose et faisons agir la sucrase sur ces mélanges : leur composition ne change pas.

Nous avons cherché à diminuer la proportion d'eau par addition d'un liquide étranger à la réaction et n'empêchant pas l'action de la sucrase, l'alcool éthylique ou l'acétone, par exemple. De quelque façon que nous ayons fait nos expériences, les résultats ont toujours été les mêmes : il nous a été impossible de trouver la moindre action synthétisante de la sucrase. Parfois, nous avons observé des variations dans la rotation des liquides, mais l'examen des témoins nous a montré que ces variations provenaient de

(1) *Bull. Acad. Sci. Cracovie*, 1901, p. 94.

(2) Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches gleichgewicht in homogenen systemen und deren anwendung auf enzymwirkungen, *Zeit. physik. Ch.*, 1905, t. **52**, p. 258.

(3) Reversible zymohydrolyse, *Journ. chem. Soc.*, 1898, t. **73**, p. 634. — Reversibility of enzyme or ferment action, *Journ. chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 578.

(4) Em. Bourquelot et M. Bridel, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. **5**, p. 569; 1912, t. **6**, pp. 13, 56, 97, 164, 193, 298 et 442.

Em. Bourquelot et M. Bridel. Synthèse des glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine et réversibilité des actions fermentaires, *Ann. chim. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 145.

l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du fructose, pouvoir rotatoire déjà très sensible aux variations de température dans une solution aqueuse, mais dont la sensibilité est encore accrue dans les solutions alcoolique ou acétonique.

Si l'on veut bien y réfléchir, ces échecs successifs n'ont rien de surprenant; ils concordent avec le fait bien connu que la sucrase hydrolyse complètement le saccharose en solution aqueuse. Les travaux de Colin et Mlle Chaudun (1) sont aussi en parfait accord avec nos résultats. Ces auteurs ont trouvé que le glucose et le fructose ne diminuaient la vitesse d'hydrolyse du saccharose par la sucrase que parce qu'ils augmentaient la viscosité du milieu, au même titre que la glycérine, par exemple.

Nous serions donc ici en présence d'un ferment dont l'action va jusqu'au bout et n'est pas influencée par les produits de la réaction, contrairement à celle des autres ferments. La sucrase n'aurait-elle donc, contrairement aux autres ferments, aucune action réversible ? A mon avis, cela est incompatible avec l'idée qu'on peut se faire des ferments, catalysant une réaction. Mais alors, comment expliquer ce « mystère » de l'action de la sucrase ?

Grâce aux travaux de Haworth et Law, ce « mystère » s'explique maintenant très simplement :

L'hydrolyse du saccharose par la sucrase est totale, l'addition à la solution de saccharose, soit de glucose, soit de fructose, n'a aucune action spécifique sur l'hydrolyse fermentaire parce qu'un des produits d'hydrolyse, le fructose, *disparaît* du milieu au fur et à mesure de sa formation, en s'isomérisant.

Cette isomérisation du fructose vient aussi donner l'explication des insuccès répétés qu'on a éprouvés dans les essais de synthèse biochimique du saccharose. On a fait tous ces essais en cherchant à combiner le glucose cristallisé et le fructose cristallisé. Or, le fructose cristallisé, forme stable, n'est pas la forme de fructose rentrant dans la molécule du saccharose : on essayait donc de préparer le saccharose avec un produit ne faisant pas partie de sa molécule !

A l'heure actuelle, le problème de la synthèse biochimique du saccharose doit être abordé différemment.

Avant de songer à réaliser les meilleures conditions expérimentales de cette synthèse, comme on l'a fait jusqu'ici, il faut chercher à préparer le fructose existant réellement dans la molécule

(1) Loi d'action de la sucrase : viscosité et vitesse de réaction, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 273).

du saccharose, fructose « oxyde d'éthylène », fructose « oxyde de propylène », ou fructose « oxyde d'amylène » pour lequel j'ai proposé, provisoirement, le terme de « fructose instable ».

Ce n'est que lorsqu'on aura à sa disposition ce fructose, que l'on pourra songer à une synthèse possible avec chances de succès.

Terminons enfin en faisant ressortir une conséquence des résultats obtenus au cours des travaux sur la méthylation des sucres, au point de vue de la réversibilité des actions fermentaires en général.

De ce que l'on a isolé un sucre comme produit d'hydrolyse d'un composé donné, on ne peut pas dire que ce sucre existe dans le composé sous la forme qu'on vient d'isoler. Comme pour le fructose existant dans le saccharose et dans l'inuline, il peut y avoir une transformation de structure au fur et à mesure de l'hydrolyse, transformation ayant lieu sans aucune manifestation extérieure. Du fait que cette transformation est restée ignorée, on tirera des conclusions erronnées de recherches ayant pour but de démontrer la réversibilité de l'action du ferment hydrolysant le composé envisagé et qui auront donné des résultats négatifs.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1923.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Léon BOURGEOIS, pharmacien, interne des Hôpitaux de Paris, licencié ès sciences, Hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.

M. Louis CUNY, préparateur au Service de la répression des fraudes à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

M. René MORITZ, 16, rue Labelonge, à Chatou (Seine-et-Oise).

M. Jean MORITZ, 16, rue Labelonge, à Chatou (Seine-et-Oise).

Est proposé pour être membre résidant :

M. KOPP, ingénieur, 9, boulevard de Picpus, à Paris, présenté par la Société des usines du Rhône.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. J. POIZAT, professeur à l'École primaire supérieure d'Alger, 47, chemin Pasteur (Alger), présenté par MM. J.-A. MULLER et MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Introduction à l'étude de la cémentation métallique, thèse de doctorat de M. H. Weiss.

Recherches sur les alcoylglycérines, thèse de doctorat de M. R. Delaby.

Recherches sur la méthylhepténone naturelle. Alcools, diènes et cyclogéraniolènes dérivés, thèse de doctorat de M. Escourrou.

Tableaux d'analyse qualitative, de H. Caron et D. Raquet (Vuibert, éditeur).

Nouveau mode d'obtention des carbures d'hydrogène de la série acyclique, de C. Guédard.

Rapport général sur le Conservatoire des Arts-et-Métiers, de H. Couriot.

Les vins de France. Composition, conservation, analyse, de Ph. Malvezin.

Les solutions alcalines d'iode, de O. Liévin.

Homenagem a Pasteur, discours prononcés à la Société de chimie de Porto et à l'Association médicale Lusitana, par MM. A. de Aguiar, C. Ramalhao, J. Casteado Mena.

Deux plis cachetés ont été déposés :

N° 349, par M. L. S. Glichitch, à la date du 15 juin 1923.
N° 350, par M. Hugel, à la date du 16 juin 1923.

M. le Président rend compte en quelques mots de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie, tenue à Cambridge du 18 au 20 juin.

A l'occasion de cette conférence, MM. Haller et Moureu ont été faits docteurs *honoris causa* de l'Université de Cambridge, ainsi qu'un certain nombre de nos collègues : MM. Bancroft, Cohen, Nasini, Pictet et Swarts.

M. le Président rend compte ensuite de la cérémonie du jubilé de M. Paterno :

Le 6 juin dernier a eu lieu, à Rome, le jubilé scientifique du Prof. Em. Paterno, directeur de l'Institut chimique, sénateur du Royaume.

La cérémonie était présidée par le prince Ginori-Conti, président de l'Association italienne de chimie générale et appliquée, sénateur du Royaume.

La Société chimique de France y était représentée par son Président, M. Moureu, qui prononça l'allocution suivante, en remettant à M. Paterno, membre d'honneur de la Société, la médaille Lavoisier :

Illustre Confrère et cher Maître,

La Société chimique de France vous apporte ses félicitations et ses vœux. Elle se souvient avec fierté que vous fûtes un de ses

premiers adhérents, et elle vous compte depuis de longues années parmi ses membres d'honneur.

Vous appartenez aussi, nous sommes particulièrement heureux de le constater, à notre Institut, dont l'Académie des Sciences, représentée ici par notre confrère M. Henry Le Chatelier, peu après vous avoir élu correspondant de sa section de Chimie, a tenu à rendre à vos travaux le suprême hommage en faisant de vous l'un de ses dix membres associés étrangers. Et c'est au même titre que vous êtes encore des nôtres à l'Académie de médecine, qui a délégué à cette cérémonie son ancien Président, M. Auguste Béhal.

Nous aimons à évoquer, comme vous le fîtes vous-même naguère dans une circonstance solennelle, en termes émus, vos débuts dans la recherche scientifique, marqués par la découverte de l'aldéhyde bichloré et la synthèse de l'aldéhyde crotonique, qui furent présentées à l'Académie des Sciences par Adolphé Wurtz en 1868 et en 1869.

« En France et parmi les chimistes français, il me semble toujours être chez moi », dites-vous, après avoir affirmé, ce qui nous touche infiniment, que « la Chimie italienne tient ses origines de la Chimie française ». Et vous ajoutez, avec une charmante philosophie : « Dans le tumulte de l'existence, et surtout à notre époque de vie ardente et appliquée, bien des choses sont oubliées; mais, lorsqu'on atteint l'âge où l'on ne vit que de souvenirs », ce qui, du reste, est encore loin de s'appliquer à votre personne, « le souvenir le plus doux est pour l'intelligence celui des premiers succès, comme pour le cœur celui du premier amour. »

Par ailleurs, pourrions-nous oublier cette collaboration permanente, étroite et pleinement confiante, qui s'est poursuivie entre les chimistes italiens, sous votre haute et active direction, et les chimistes français, durant la terrible tourmente où a failli sombrer notre commune civilisation?

Les liens qui nous unissent à vous ne sont pas de ceux que le temps peut abolir ou même affaiblir. Votre âme et la nôtre vibrent à l'unisson. Et si quelque chose égale notre très haute estime pour votre carrière et votre œuvre scientifique, dont plus de deux cents mémoires, portant sur toutes les branches de la chimie, attestent la fécondité, c'est notre cordiale amitié.

Aussi, grande est notre joie en cet instant inoubliable, où nous voyons vos collègues, vos élèves, dont beaucoup sont à leur tour devenus des maîtres, vos amis, tous les vôtres, empressés autour

de vous, pour vous offrir ce témoignage unanime d'admiration, de gratitude et d'affection.

Et c'est le cœur empli d'émotion, illustre Confrère et cher Maître, qu'au nom de la Société chimique de France, je vous remets cette plaquette à l'effigie de Lavoisier. Acceptez-la comme gage de ses sentiments fidèles pour l'un de ses membres qui l'honorent le plus et auxquels elle reste sincèrement attachée.

La Société de Chimie industrielle avait délégué à la cérémonie son Président, M. Kestner, et la Fédération nationale des Associations de Chimie, son Président, M. Béhal. Le Conseil de la Chimie suisse était représenté par son Président, M. Dutoit.

Le jubilé du Prof. Paterno coïncidait avec le Congrès italien de Chimie, présidé par le prince Ginori-Conti, qui avait attiré à Rome un grand nombre de chimistes venus des divers points de la péninsule. De nombreuses et importantes communications furent faites à ce Congrès.

Sur l'α-méthylhepténone.

MM. V. Grignard et Escourrou ont essayé d'élucider la constitution de la méthylhepténone naturelle par action de l'ozone. Les nombreux travaux auxquels elle a donné lieu jusqu'à présent ont conduit à admettre qu'elle existe exclusivement sous la forme β :

$$(CH^3)^2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

quoique Verley, cependant, ait appelé récemment l'attention sur l'existence de la forme α :

$$CH^2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

(*Bull.* 1919, p. 68).

Les auteurs ont ozonisé successivement des méthylhepténones de provenances diverses : 1° résultant de l'hydrolyse du citral par le CO^3K^2 à 10 0/0, ou la soude à 1 0/0 ; 2° séparée de l'essence de lemon-grass par distillation fractionnée ; 3° retirée des résidus de la fabrication de la pseudoionone.

Dans le premier cas, la méthylhepténone est pure et peut être ozonisée directement dans $CHCl^3$ ou CCl^4. La destruction de l'ozo-

nide par l'eau donne très nettement, d'une part, du méthanal et de l'acide formique qui indiquent la présence d'un groupement $CH^2=$, et, d'autre part, de l'acétone engendrée par le groupement $(CH^3)^2C=$.

Dans le 2e et le 3e cas, il est impossible, par distillation et même par le bisulfite, de séparer complètement les terpènes qui accompagnent la méthylhepténone; les résultats de l'ozonisation eussent été illusoires. On a tourné la difficulté en condensant cette méthylhepténone, soit avec i-$C^5H^{11}MgBr$, soit avec $C^6H^5CH^2MgBr$. Les alcools obtenus bouillent beaucoup plus haut que les terpènes et la séparation devient possible. On peut d'ailleurs penser que cette réaction n'a pas d'influence isomérisante sur la double liaison.

En ozonisant ces alcools, on a encore trouvé un mélange de méthanal, acide formique et acétone.

Il ne peut donc plus y avoir aucun doute que la méthylhepténone naturelle est un mélange des deux formes α et β.

Il était fort important d'en faire le dosage. Ce travail a été entrepris en collaboration avec M. Dœuvre et n'est pas encore terminé. Le principe de la méthode à laquelle les auteurs se sont arrêtés, pour le moment, consiste à doser le méthanal colorimétriquement (réactif de Grosse Bohle); l'acide formique, par oxydation au moyen de l'oxyde rouge de mercure et dosage du CO^2 dans la baryte; l'acétone par la méthode de Messinger (à l'hypoiodite).

On a ainsi trouvé que la méthylhepténone du citral, par CO^3K^2 à 10 0/0, contient environ 19,6 0/0 de forme α; celle à la soude à 1 0/0 en contient environ 22,6 0/0.

L'ozonisation de l'isoamylméthylhepténol préparé avec la méthylhepténone extraite directement du lemon-grass, n'a fait apparaître que 7,4 0/0 de forme α.

La méthylhepténone existant à l'état naturel sous les deux formes α et β, les composés terpéniques qui contiennent son enchaînement, c'est-à-dire ceux de la série géranique et même ceux de la série citronellique doivent être vraisemblablement, eux aussi, des mélanges des deux formes et ceci, en effet, a été déjà observé dans quelques cas, par exemple, pour le citronellal (Harries et Himmelmann).

Il ne semble pas cependant que la forme α soit prédominante ou même exclusive comme le pense Verley (*loc. cit.*) C'est ainsi qu'un échantillon de géraniol pur Java soumis à l'ozonisation a donné très abondamment de l'acétone.

Ces recherches seront continuées.

La cémentation métallique. — III. *Développement du phénomène en fonction du temps.*

M. H. Weiss expose ce qui suit :

Nous avons déjà vu dans une communication antérieure (11 mai 1923) que la pénétration mutuelle des deux métaux se faisaient dans deux circonstances : par propagation d'une ou de plusieurs réactions chimiques ; par transport à travers des mélanges isomorphes. Nous avons successivement étudié ces deux cas.

I. *Pénétration par propagation d'une réaction chimique.*

1° *Technique.* — Nous avons mis en contact par leur base deux cylindres des métaux du couple étudié en les forçant l'un contre l'autre dans un tube de fer sans soudure.

On chauffait ces échantillons pendant des durées croissantes à des températures déterminées. L'épaisseur de la zone du composé défini formé était mesurée au microscope sur une section longitudinale de l'échantillon et en plusieurs points de la ligne de contact ; on prenait la moyenne des résultats obtenus.

Nous avons opéré d'abord sur le couple Ag-Sb. Nos expériences ont porté sur trois températures : 475°, 425° et 375° ; leur durée a varié de 2 heures à 360 heures. Les pénétrations obtenues s'étageaient entre $0^{mm},35$ et $4^{mm},85$;

2° *Résultats.* — Une théorie simple du phénomène, faisant entrer en ligne de compte la durée du transport des molécules à travers la couche du composé déjà formé, et la durée de la réaction chimique proprement dite, conduit à admettre pour l'expression du temps t en fonction de l'épaisseur x une relation de la forme : $t = ax + bx^2$. L'expérience nous a donné une relation de la forme : $t = bx^2$, qui signifie que la durée de la réaction est négligeable devant celle du transport des molécules.

Nous avons fait des expériences avec résultats analogues sur les couples Cu-Sb ; Ag-Sn ; Sn-Sb ; Sn-Pb.

En étudiant ce dernier couple, nous avons montré que les expériences de Sir Robert Austen sur ce dernier couple avaient été faites à des températures où l'état liquide change complètement la nature et la vitesse du phénomène.

II. *Pénétration à travers des mélanges isomorphes.*

Dans ce cas, pour pouvoir observer au microscope le déplacement d'une ligne de concentration bien déterminée, il faut avoir recours à des attaques par réactifs chimiques.

Tammann a élaboré une théorie sur la répartition des atomes de métal dans le réseau cristallin des solutions solides, tendant à prouver que par attaque avec des réactifs, on doit toujours dessiner des zones dont le bord suit une concentration déterminée.

Deux de ses élèves, Fraenkel et Houben ont utilisé cette propriété pour étudier la diffusion dans le système or-argent.

Leurs expériences nous paraissent peu précises, nous les avons reprises. Voici leurs résultats :

1° Sans pour cela infirmer la théorie de Tammann, on ne retrouve, par attaque avec un réactif, une ligne de concentration toujours la même que si l'on a opéré dans des conditions bien déterminées ;

2° Une ligne de concentration donnée se déplace, en fonction du temps, suivant la même loi que celle du cas précédent $t = bx^2$;

3° La précision de cette méthode d'expériences est insuffisante pour établir que la répartition des concentrations à un instant donné se fait suivant la même loi que dans la diffusion en milieu vitreux;

4° Nos expériences faites à diverses températures ont confirmé le résultat trouvé par Fraenkel et Houben à 870°, bien que tous nos résultats intermédiaires aient été différents. Cette méthode donne donc des résultats cohérents entre les mains d'expérimentateurs différents, à condition qu'elle soit utilisée avec esprit critique.

Sur quelques bases, du type de la tropacocaïne, dérivées de la pseudopelletiérine.

M. Tanret montre qu'à partir de la *n*-méthylgranatoline, alcool secondaire résultant de l'hydrogénation de la pseudopelletiérine, on peut obtenir un dérivé benzoylé qui est l'homologue nucléaire de la benzoylpseudotropine (tropacocaïne de la coca de Java). On a pareillement préparé les dérivés cinnamylé, amino-benzoylé, etc. Ces corps sont des anesthésiques locaux d'une certaine activité. En particulier l'homotropacocaïne ainsi obtenue est moitié moins anesthésique que la cocaïne, et aussi moitié moins toxique (cobaye). Dans cette série dérivant d'un noyau bipyridinique en C^9, l'anesthésie et la toxicité sont plus grandes que dans la série de la tropine dérivant d'un noyau pyrrol-pyridinique en C^8.

MM. Max et Michel Polonovski, poursuivant leurs recherches *sur les alcaloïdes de la fève de Calabar*, complètent leur étude sur

les produits de dégradation obtenus en partant de l'éther éthylique de l'éséroline.

L'éséréthol méthine de P. F. 89°, considérée jusqu'à présent comme base *des*, est probablement une pseudo-base à fonction alcool, $C^{14}H^{20}(OC^2H^5)N^2(OH)$.

Traitée par un acide elle perd son (OH) pour régénérer le sel ammonium primitif. Lorsqu'on traite ce dernier, bien desséché, par $NaOC^2H^5$ en solution dans l'alcool absolu, on obtient une base huileuse de pouvoir rotatoire, $\alpha_D = +118°$ tout différent de celui de la méthine cristallisée et qui est probablement l'alcoolate de celle-ci $C^{14}H^{20}(OC^2H^5)N^2(OC^2H^5)$. Par une ébullition prolongée avec l'eau, on régénère la méthine F. à 89°.

Le produit ultime de la dégradation de l'éséréthol, l'*éthésérolène* $C^{14}H^{19}O^2N$ fond à 48° ; $\alpha_{15} = -98°$; il donne facilement avec CH^3I un iodométhylate, qui, chauffé avec NaOH concentrée, se décompose quantitativement en CH^3OH et éthésérolène primitif.

L'azote de l'éthésérolène est donc bien tertiaire. L'addition de NO^2Na en milieu acétique provoque la formation d'un dérivé isonitrosé rouge F. à 97°, celle de NO^3H au tiers vers 50° donne naissance à un composé nitré cristallin, rouge, F. à 215°. Ce dernier, traité à chaud par NaOH, dégage une molécule de méthylamine, ce qui prouve que l'*azote tertiaire* de l'éthésérolène est *méthylé*. Cet azote fait partie d'un noyau pyrrolique, car l'éthésérolène, distillé avec Zn en poudre, laisse passer un composé volatil, donnant la réaction du bois de sapin.

L'éthésérolène possède encore la double liaison des dérivés ésériniques, et par Zn et HCl est réduit en hydroéthésérolène, base faible, alcaline à l'hélianthine, donnant également un iodométhylate décomposable par NaOH à chaud, et un dérivé nitrosé rouge huileux.

L'éthésérolène, se comportant en somme comme une base faible, donnant un iodométhylate, les auteurs furent conduits à rechercher si dans toute la série de l'ésérine, on ne pouvait pas mettre en évidence une basicité du deuxième azote de l'éséroline, soit sous forme de sels bibasiques, soit sous forme de diiodométhylates.

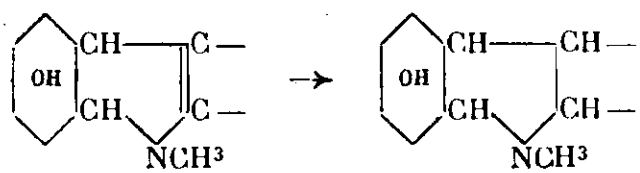
Le silicotungstate d'ésérine s'est révélé bibasique, $12TuO^3SiO^2 2H^2O + 2C^{15}H^{21}O^2N^3 nH^2O$; mais la fixation d'une deuxième molécule de CH^3I paraît se faire très partiellement et d'une façon très lâche.

Par contre, tous les dérivés dihydrogénés de la série ésérinique sont bibasiques à l'hélianthine et donnent des diiodométhylates. En opérant en présence d'éthylate de Na, on arrive même à des

produits diiodométhylés très bien cristallisés, et cela aussi bien en partant des dérivés hydrogénés que des composés primitifs non hydrogénés.

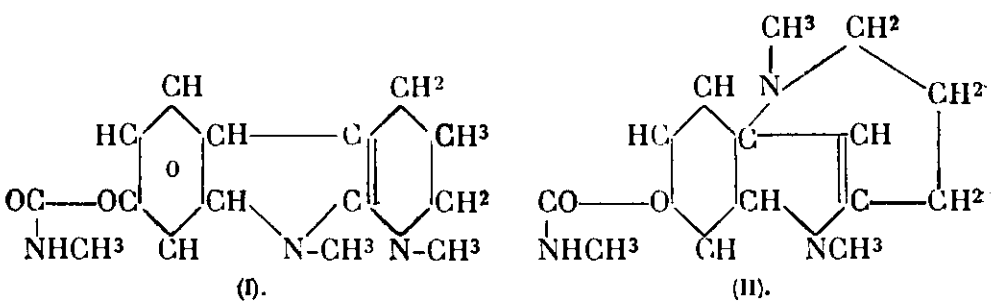
Dans les deux cas, on assiste à une méthylation ultime, méthylation de l'OH phénolique, formation de la base méthine et diiodométhylation aux deux azotes tertiaires. Mais en outre l'analyse révèle dans la série non hydrogénée la fixation de $2CH^3$ (ou d'un groupement C^2H^5OH) qui parait avoir son siège au niveau de la double liaison pyrrolique. Ces iodométhylates, en effet, ne sont plus réductibles par Zn et HCl.

L'accroissement de la basicité des dérivés ésériniques après réduction montre donc clairement que l'hydrogénation a dû porter sur le second noyau azoté, le noyau pyrrolique :



Tous ces faits expérimentaux, joints aux données antérieurement acquises par leurs travaux précédents, permettent de circonscrire le champ des hypothèses de constitution possibles pour l'ésérine.

L'éséroline possède, en effet, trois noyaux dont la nature est actuellement élucidée : un noyau benzénique, porteur du groupement phénolique, et vraisemblablement dihydrogéné; un noyau pyrrolique, N-méthylé, probablement dihydrogéné au niveau de la charnière commune à ces deux noyaux; et enfin, un cycle hydrogéné, N-méthylé, qui peut être, soit attenant au pyrrol (I), soit en pont du noyau pyrrolique au noyau benzénique (II) :



Ces formules entre plusieurs ne sont données qu'à titre de types possibles, *plusieurs* rendant compte des propriétés de l'ésérine et de ses dérivés, tandis que les schémas antérieurement proposés par d'autres auteurs se trouvent contredites par l'expérience.

MM. Max et Michel Polonovski prennent ensuite date, au sujet de leurs expériences en cours qui portent sur l'obtention de dérivés isonitrosés dans toute la série de l'ésérine, de combinaisons avec les diazoïques, ainsi que sur la nature des composés hydrogénés.

MM. Max et Michel Polonovski demandent l'ouverture du pli cacheté n° 337 déposé le 17 février 1923, qui résumait l'objet de leur communication, établissant ainsi, en ce qui concerne le point particulier des diiodométhylates dans la série non hydrogénée de l'ésérine, leur priorité sur un travail, ultérieurement paru, de MM. Barger et Stedman.

Extrait du pli cacheté concernant ce chapitre :

« L'existence d'un iodométhylate d'éthésérolène, des diiodométhylates dans toute la série de l'hydroésérine, la possibilité même pour la série de l'ésérine de fixer, dans certaines conditions plus d'une molécule d'iodure de méthyle nous a amenés à penser que le dérivé, décrit par E. Stedman dans le *Journ. chem. Soc.* (t. 119, p. 891), comme un produit très dégradé de l'éséroline de formule brute $C^{10}H^{17}ON^2I$? n'était en réalité qu'un diiodométhylate dérivé de l'éséroline.

Ce corps se prépare très facilement, avec un assez bon rendement, en chauffant au bain-marie, en tube scellé, une molécule gramme d'éséroline, deux molécules grammes d'éthylate de soude en solution alcoolique absolue, et un grand excès de CH^3I (10 mol. grammes) pendant trois heures. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu ; on le recristallise dans l'eau.

L'analyse conduit à la formule brute $C^{19}H^{34}N^2O^2I^2$.

Dans les mêmes conditions, l'ésérine conduit au même dérivé, l'éséréthol à un dérivé analogue, plus soluble dans l'alcool, fondant à 207°. Un dosage d'iode dans ce dernier corps donne I = 42,23 0/0, ce qui correspond à un poids moléculaire d'environ 600.

L'éther méthylique de l'éséroline que nous avons préparé spécialement, nous a conduit au même dérivé que l'éséroline elle-même.

De ces deux dernières expériences, nous pouvions déjà conclure que le groupement phénolique de l'éséroline était éthérifié au cours de l'iodométhylation exhaustive. Il était alors logique de prévoir que, comme pour l'éséréthol, cet éther méthylique donnait un dérivé méthiné lui-même iodométhylé à son tour. En effet, l'éséréthol et l'éséréthol méthine traités respectivement par un excès de CH^3I en présence d'éthylate de soude, ont donné le même dérivé fondant à 207°.

De même la dihydroésérine, la dihydroéséroline et la dihydroésérineméthine conduisent à un même composé, peu soluble dans l'alcool absolu; il fond à 205° et contient 46,2 0/0 d'iode.

L'analyse semble donner une formule brute de $C^{17}H^{32}N^2O^2I^2$. Ce corps est donc moins alcoylé que ses homologues de la série non hydrogénée, ce qui paraît lié à la méthylation facile du groupement $\begin{matrix}CH-\\ \|\\ CH-\end{matrix}$ de l'indol (ou du pyrrol) en opposition avec le dihydroindol $\begin{matrix}CH^2-\\ \|\\ CH^2-\end{matrix}$.

En résumé, loin d'être un dérivé dégradé, dont l'existence semblait infirmer toutes les hypothèses faites, jusqu'à présent, sur la constitution de l'ésérine, le corps décrit par E. Stedman est un diiodométhylate d'un dérivé méthylé au phénol, méthiné et vraisemblablement diméthylé au niveau de la double liaison du noyau pyrrolique, plus une molécule d'eau que nous ne sommes pas parvenus à chasser, même à 160°. »

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUILLET 1923

Présidence de M. G. ANDRÉ, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. KOPP, ingénieur, 9, boulevard de Picpus, à Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. J. POIZAT, professeur à l'École primaire supérieure d'Alger, 47, chemin Pasteur (Alger).

Est proposé pour être membre résidant :

M. LOUIS KIENTZ, fabricant de vernis, 23, rue Delizy, à Pantin, présenté par MM. COFFIGNIER et MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

MM. Charles MONARD, ingénieur-chimiste, Institut de Chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse;

Régis MIQUEL, chimiste, 8, rue du Terral, à Rodez;

présentés par MM. J. DURAND et MORQUER.

M. Frédéric A. Hessel, licencié ès sciences, Institut du pétrole, 4, allée de la Robertsau, à Strasbourg, présenté par MM. Gault et Hackspill.

M. André Sirot, chef des travaux à la Faculté des Sciences, 2, rue Berthezènes, à Alger, présenté par MM. Muller et Pouget.

M. Maurice Alexandre Descamps, agent technique d'artillerie, chimiste à l'Arsenal de construction d'Anvers, 19, rue des Cinq-Coins, à Berchem-Anvers (Belgique), présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

MM. Gietz, 2667 Jorge Newbery, à Buenos-Aires;
Diaz Orozco, 1684 Ramon L. Falcon, à Buenos-Aires;
Recoder, 5452 Guanacache, à Buenos-Aires;
Zanalda, 7281 Rivadavia, à Buenos-Aires;
Serza, 1441 Arenales, à Buenos-Aires:
Gaibrois, 411 Moreno, à Buenos-Aires;

présentés par MM. E. Garcia et R. Vanossi.

MM. le professeur Dr Georges Pamfil, directeur de l'Institut pharmaceutique de l'Université, à Cluj (Roumanie);

Ernest Both, chez des travaux à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj;

Jean Buda, pharmacien en chef de la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

Mlles Hélène Frim, assistante à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj;

Engénie Sapuneanu, pratiquante à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

Mmes Dr I. Dienes-Gotz, chef des travaux à l'Institut pharmaceutique de l'Université, à Cluj;

Georgette Puscariu, préparatrice à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj;

présentés par MM. E. Fourneau et P. Thomas.

M. G. Le Floch, ingénieur-chimiste, chef de Laboratoire à la Cie Nationale de Matières colorantes, 116, rue de la République, à Creil (Oise);

présenté par MM. A. Haller et Blaise.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les Isotopes, de A. Damiens, préface de J. Perrin (Gauthier-Villars, éditeur).

A B C de la Chimie, de A. Chaplet (Delagrave, éditeur).

Dr Ferreira da Silva, discours prononcé au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Porto par le Prof. Alberto de Aguiar.

Deux plis cachetés ont été déposés :

N° 351, par M. Mailhe, à la date du 28 juin 1923.

N° 352, par M. R. Charonnat, à la date du 13 juillet 1923.

M. le Président informe la Société que notre collègue M. Delépine a reçu récemment, à Rome, des mains de S. M. le roi d'Italie, le prix Cannizzaro de l'Academie dei Lincei.

Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques.

M. Émile André confirme les résultats qu'il avait annoncés dans une précédente communication au sujet de l'action des solutions d'iode sur les composés éthyléniques. Au point de vue de leur pouvoir d'addition, les molécules d'iode violet (I^2) sont sensiblement moins actives que les molécules d'iode brun (I^4). La solution chloroformique d'iode qui est rouge-brun est à rapprocher par son activité chimique des solutions brunes.

Sur le dosage du sulfure de carbone par la méthode iodométrique.

Dans une 2e communication, M. André indique que la réaction du sulfure de carbone sur la solution alcoolique de potasse n'est ni aussi rapide, ni aussi régulière qu'on le croit généralement. La méthode de dosage que Delachenal et Mermet ont basée sur cette réaction n'est pas une méthode rigoureuse. Les résultats des expériences de M. André sont consignées dans un mémoire qui paraîtra au *Bulletin*.

A propos de la communication de M. E. André, M. André Job donne un court extrait d'un mémoire qu'il a rédigé en collaboration avec M. René Reich et qui paraîtra au *Bulletin*. Ce mémoire décrit une mise au point de la méthode à l'iode pour le dosage des organozinciques et son application à divers problèmes, notamment à la détermination des fonctions hydroxylées dans les molécules, et à l'étude des formes céto-énoliques. En particulier, les auteurs

ont fait réagir l'iodure de zinc-éthyle sur l'éther malonique. Il se dégage une molécule d'éthane. Le zincique obtenu est : $(C^2H^5)\underset{O}{OC}-CH=C<^{OC^2H^5}_{OZnI}$. On le traite dans sa solution éthérée par l'iode; il en fixe deux atomes et il y a tout lieu de penser qu'ils sont d'abord fixés sur la liaison éthylénique. Si l'on reprend alors par l'eau pure, elle détache ZnI^2 et laisse dans l'éther un dérivé monoiodé de l'éther malonique. Ce qui est remarquable, c'est la réaction de ce dérivé monoiodé sur une solution aqueuse d'iodure de potassium acidulée par l'acide acétique: on libère exactement deux atomes d'iode. Le dérivé iodé se comporte donc comme ferait un éther hypoiodeux. Et l'on peut se demander si ce mode de libération de l'iode n'accuse pas l'existence transitoire d'une forme où figure OI comme dans les énols figure OH.

Action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. Passage à la β-éthylacroléine.

En faisant bouillir à reflux, 6 heures, de l'éthylglycérine avec deux fois et demie son poids d'acide formique, M. R. Delaby a obtenu, après élimination de l'acide en excès, un mélange de formines dont la composition moyenne est celle d'une diformine.

Dans la décomposition par la chaleur du mélange brut des formines ainsi obtenues, la *triformine* reste inaltérée; les di- et monoformines perdant les éléments de l'eau et du gaz carbonique donnent naissance aux monoformines de deux alcools non saturés isomères $C^5H^{10}O$ et à ces alcools eux-mêmes. Par saponification du mélange et rectification soignée du produit de l'opération, on parvient à séparer les deux alcools : l'un est l'*alcool β-éthylallylique*, $C^2H^5-CH=CH-CH^2OH$, inconnu jusqu'ici, l'autre est le vinyléthylcarbinol, $C^2H^5-CHOH-CH=CH^2$ qui a précisément servi de point de départ à la synthèse de l'éthylglycérine.

L'oxydation ménagée de l'alcool primaire permet de passer à la *β-éthylacroléine*, $C^2H^5-CH=CH-CHO$. Ce procédé généralisé constituerait un mode de formation intéressant des aldéhydes $R-CH=CH-CHO$ dont la méthode générale de préparation reste à trouver.

Les détails expérimentaux de cette communication sont en cours de publication aux *Annales de Chimie* ainsi que ceux correspondant aux communications rapportées au *Bulletin* (4) t. **33**, p. 423 et 690.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 8 JUIN 1923.

Présidence de M. PASCAL, *président.*

M. PASCAL rappelle qu'il a préparé récemment le monométaphosphate de sodium en faisant agir l'hexamétaphosphate d'éthyle sur l'éthylate de sodium ; il a été conduit de la sorte à chercher quelle pouvait être la constitution des métaphosphates alcalins insolubles, considérés comme monométaphosphates jusqu'ici, parce qu'ils ne donnent pas de sels doubles.

On peut arriver à dissoudre facilement ces sels alcalins en ajoutant à l'eau un peu de pyrophosphate de sodium.

La solution est visqueuse, elle précipite le métaphosphale par addition d'une solution saline concentrée en quelques gouttes d'acide acétique. Le coagulum forme un caillot rétractile comme la fibrine, qui, débarrassé de sel et d'acide, se dissout dans l'eau en donnant des solutions extraordinairement visqueuses, ne présentant au début aucun abaissement cryoscopique.

Peu à peu la viscosité baisse, les réactions des métaphosphates apparaissent sans qu'il y ait formation de quantités dosables de pyrophosphate ou d'orthophosphate.

On est donc amené à la conclusion que les prétendus monométaphosphates insolubles sont, en réalité, des composés d'allure colloïdale, malgré la température élevée de leur formation.

Mais le résultat le plus inattendu de cette étude est que l'on peut reproduire la même filiation de phénomènes en partant des métaphosphates alcalins insolubles cristallisés, dont les propriétés seraient ainsi apparentées à celles de l'albumine, colloïde cristallisable.

La dissolution des cristaux par les solutions de pyrophosphates présente d'ailleurs des particularités complètement inusitées ; si elle est lente, on assiste à la transformation progressive des cristaux en une masse gélatineuse privée de symétrie (en lumière polarisée) ; quand on l'accélère par accroissement du taux de pyrophosphate ou léger échauffement, les cristaux se désintègrent suivant une direction privilégée en une multitude de petits feuillets

cristallins qui s'écartent les uns des autres par turgescence avant de disparaître par dissolution.

M. Pascal indique ensuite les résultats essentiels de l'analyse magnétique des séries cyaniques et cyanuriques.

Il résulte de ces mesures que les cyanates métalliques sont des isocyanates comme les éthers-sels. Les cyanurates sont des dérivés des triazines symétriques, et ces deux familles de corps contiennent un noyau C^3N^3 ayant même structure que le noyau C^6 des dérivés benzéniques.

Enfin, les isocyanurates et la cyamélide ont des noyaux identiques, bâtis sur le même type que la chaîne fermée du trioxyméthylène.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 JUIN 1923.

Présidence de M. Seyewetz, *président.*

Sur quelques techniques histochimiques nouvelles.

M. Policard expose quelques procédés nouveaux d'histochimie. Une des conditions essentielles de toute méthode histochimique, c'est le maintien de la localisation topographique des éléments qu'il faut par ailleurs caractériser. Un procédé histochimique comporte donc une réaction analytique, qui est généralement du type chimique habituel, mais faite sur place, au point même de l'organe et du tissu où se trouve la substance étudiée. Cette dernière condition rend particulièrement difficile l'histochimie.

L'étude des corps simples qui entrent dans la composition des cellules et des tissus est singulièrement favorisée par une technique qui permet de minéraliser sur place les substances protéiques organiques. Cette technique, que M. Policard a instituée et dont il a fixé le détail et la mise en œuvre, consiste à incinérer des coupes de tissus préalablement fixées sur lame. Cette incinération ménagée laisse sur la lame le squelette minéral de la coupe. Les cendres en conservent tout le dessin. La minéralisation a eu lieu sans bouleversement de la structure.

En examinant des coupes ainsi minéralisées en lumière réfléchie, sur fond noir, on peut se rendre compte facilement de la teneur relative en cendres des divers points d'un organe ou d'un tissu. Les coupes peuvent être étudiées au microscope, spécialement au microscope binoculaire.

Cette méthode a des applications multiples. Elle est le point de départ pour l'application d'une série de méthodes microchimiques.

Elle permet, d'une façon directe, l'étude de la teneur en fer des coupes de tissus. Le fer, combiné, on le sait, aux protéiques, est démasqué par l'incinération qui le transforme en oxyde rouge. Quand celui-ci, donc le fer, est en quantité suffisante, il est visible grâce à sa couleur rouge. Les protéiques ferrugineux, comme l'hémoglobine, ont des cendres rouges. On sait que nulle méthode histochimique n'avait jusqu'à présent opérer la détection sur place du fer de l'hémoglobine; la méthode de l'incinération le permet.

A propos d'une communication de MM. Gillet et Giot présentée à l'Académie des Sciences par M. Ch. Moureu sur l'action protectrice qu'exercent certains polyphénols sur l'altération à la lumière des matières colorantes fixées sur laine et sur coton, M. Sisley signale qu'il a lui-même constaté des phénomènes semblables, il y a déjà vingt ans, sur des teintures sur soie avec deux des substances utilisées spécialement par ces auteurs : l'hydroquinone et son dérivé monosulfonique dont M. Sisley a le premier découvert les propriétés antioxydantes qui ont été ensuite étudiées par MM. Ch. Moureu et Dufraisse.

M. Sisley rappelle également les expériences similaires qu'il a effectuées avec d'autres substances antioxydantes, particulièrement le sulfate d'hydroxylamine et la thiocarbamide, expériences qui ont été exposées au cours d'une conférence sur l'action de la lumière sur les matières colorantes publiée dans l'Annuaire de l'Association des chimistes de l'Industrie textile de 1922.

M. Seyewetz décrit les diverses méthodes qui permettent de transformer l'argent des images sur papier par développement en sulfure d'argent, en indiquant les avantages et inconvénients que présentent chacune d'elles. Il communique ensuite, au nom de MM. Lumière et Seyewetz, une étude sur le virage en tons rouges du sulfure d'argent et sur la composition de l'image virée.

Il rappelle que les images argentiques sulfurées par l'une des méthodes qu'il a décrites virent en rouge sanguine quand on les traite par une solution de chlorure d'or additionnée de *thiourée*

et montre que d'autres composés sulfurés organiques, la *thiosinamine* et le *sulfocyanure d'ammonium*, se comportent comme la thiourée, tandis que, parmi les composés sulfurés minéraux, l'hyposulfite de soude donne un virage très lent et très incomplet et l'hyposulfite d'ammoniaque (mélange d'hyposulfite de soude et AmCl) permet d'obtenir la couleur rouge sanguine; mais son action est notablement plus lente que celle des composés organiques sulfurés. Il montre que cette réaction est tout à fait caractéristique du sulfure d'argent et ne peut être réalisée que s'il y a du soufre dans l'image et un des composés sulfurés précités dans le bain de virage. La couleur de l'image argentique non sulfurée est modifiée par l'action du mélange de chlorure d'or et de composé sulfuré, mais elle devient bleu noir et non pas rouge sanguine.

Les images de couleur tout à fait voisines de celles du sulfure d'argent, mais ne renfermant pas de soufre, ne subissent aucun changement dans le virage précité.

Les auteurs ont déterminé la composition de l'image virée en rouge sanguine en opérant sur des plaques diapositives à tons noirs. Les images développées, fixées et lavées, ont été sulfurées par l'action d'un sulfure alcalin sur le bromure d'argent obtenu par l'action de l'eau de brome. Le virage en rouge sanguine obtenu par une solution renfermant 120 gr. de thiourée et $1^{gr},5$ de chlorure d'or par litre a été produit sur la moitié de chaque plaque divisée en deux et dont la couche a été séparée du verre pour que le virage ait lieu dans toute l'épaisseur de la couche.

La moitié de l'image sulfurée, mais non virée en rouge, a été soumise à l'analyse comparativement à l'autre moitié, qui a été virée avec le mélange de chlorure d'or et de thiourée. La gélatine a été détruite par ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, puis le résidu a été pesé après lavage et séchage. Le poids du sulfure d'argent initial a beaucoup augmenté après le virage en rouge. L'analyse a été faite en dissolvant l'argent et le soufre dans l'acide nitrique à chaud et l'or dans l'eau régale. Le produit provenant de l'image sulfurée initiale laisse dans l'acide nitrique un résidu de bromure d'argent non transformé en sulfure (env. 11 0/0). Le dosage de l'argent et du soufre donne pour ce composé une formule correspondant à Ag^2S.

Avec le produit provenant du traitement du sulfure d'argent par le mélange de chlorure d'or et de thiourée, il n'est pas resté de résidu de bromure d'argent, celui-ci s'étant dissous dans la thiourée.

L'analyse de ce produit montre que l'argent du sulfure d'argent a fixé *133 0/0 de son poids d'or* et une quantité de soufre un peu supérieure à celle qui correspond à AuS. Il n'y a pas eu dans le bain de virage dissolution d'une partie de l'argent du sulfure, mais seulement dépôt d'or et de soufre sur ce sulfure.

Le composé rouge formé parait être un complexe d'or, d'argent et de soufre.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 19 MAI 1923

Présidence de M. BERG, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. BERG fait une communication préliminaire sur *l'action du peroxyde d'azote sur la benzylidène-aniline.*

Lorsqu'on mélange des solutions benzéniques des deux corps, il se forme bientôt un précipité blanchâtre qui est complet au bout de quelques heures. Il est constitué par du nitrate de diazobenzène, car il est soluble dans l'eau, et donne avec le β-naphtol du benzène-azo-β-oxynaphtalène, reconnaissable à son point de fusion et à sa teneur en azote. La solution benzénique évaporée laisse de l'aldéhyde benzoïque. La réaction est donc :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}C^6H^5 + N^2O^4 = C^6H^5CHO + NO^3\text{-}N^2C^6H^5$$

L'action du peroxyde d'azote sur la benzylidène-benzylamine est tout à fait différente. Son étude n'est pas achevée.

M. TIAN fait une communication sur un *nouveau modèle d'étuve pour laboratoire.*

On sait que dans les modèles ordinaires d'étuves, même à chauffage électrique, la distribution de la température est très irrégulière, d'une part à cause du très grand refroidissement par les parois latérales (notamment par la porte) et d'autre part à cause de la circulation de l'air, presque toujours nécessaire, qui arrive

froid. En outre nos étuves de laboratoire ne se prêtent pas à l'emploi du vide.

L'étuve présentée par M. Tian se compose essentiellement d'une cloche en verre à douille, renversée, pénétrant dans une cloche semblable en cuivre sur la surface latérale de laquelle est enroulée une partie du fil servant au chauffage électrique. Le reste du fil est placé sur la douille de cuivre suffisamment longue, et permet le chauffage de l'air ascendant. Les deux résistances sont en série, mais l'une d'elle est shuntée de manière à ce que la température de l'air soit la même, à son entrée dans la cloche et à sa sortie. Une lampe engagée dans la douille en verre peut jouer le même rôle, tout en éclairant vivement l'intérieur de l'étuve rendu visible par la partie supérieure et par de petites fenêtres.

La fermeture supérieure de la cloche de verre varie suivant les cas. Si l'étuve doit fonctionner dans le vide (ou dans un gaz confiné), on place sur la cloche rodée un disque de verre après interposition d'un anneau de caoutchouc et on fait le vide par le bas. Si, au contraire, on doit établir un courant d'air, la fermeture supérieure comporte une ouverture de section variable, tandis que la douille inférieure est *entièrement ouverte* : on évite ainsi le courant d'air froid qui s'établit par le haut dans les étuves ordinaires où le courant normal d'air se règle par un papillon placé dans le bas.

Enfin, les étagères en verre, en tôle émaillée ou même en cuivre, réunies par des tiges verticales de même nature, forment une sorte de panier que l'on descend dans l'étuve.

Un excellent isolement calorifique (amiante et feutre) est rendu possible. De la sorte, tout en diminuant beaucoup l'énergie électrique dépensée, on peut réaliser facilement l'uniformité convenable de la température.

Cette étuve simple, d'une construction facile et peu onéreuse paraît susceptible de rendre de réels services dans les laboratoires. Un article donnant quelques détails pratiques sur sa construction et ses propriétés paraîtra dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — L'action protectrice des substances antioxydantes contre l'action altérante de la lumière sur les fibres teintes, par P. SISLEY.

(2.7.1923.)

Dans une note présentée à l'Académie des Sciences, par M. Ch. Moureu ; MM. Alfred Gillet et Fernand Giot exposent les résultats de leurs intéressantes expériences concernant l'action protectrice qu'exercent certains polyphénols sur l'altération, à la lumière, des tissus teints avec diverses matières colorantes (1).

Leurs expériences ont porté spécialement sur l'action de l'hydroquinone et de son dérivé monosulfonique sur des teintures sur laine et sur coton.

Ils ont constaté que l'action de ces substances, sans grande influence sur un assez grand nombre de colorants, exercent cependant une action protectrice remarquable sur les colorants acides du groupe des fluorescéines halogénées, éosine, érythrosine et sur certains colorants substantifs.

Avec d'autres colorants, tels que les phénols nitrés par exemple, l'altération paraît activée.

Il y a 20, ans j'ai eu l'occasion d'essayer l'action de l'hydroquinone et de l'hydroquinone-monosulfonique sur l'altération à la lumière de teintures sur soie, et j'ai observé des résultats semblables à ceux observées par MM. Alfred Gillet et Giot sur laine et sur coton.

J'ai, en effet, utilisé industriellement l'hydroquinone et son dérivé monosulfonique pour protéger la soie chargée ou non contre l'action altérante de l'oxygène atmosphérique, en présence ou en l'absence de la lumière.

Ce procédé, ainsi que nous le rappellions, M. Seyewetz et moi, dans une note parue précédemment dans ce *Bulletin* (2), a fait

(1) *C. R.*, t. 5, 1923.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 33, p. 672.

l'objet de plis cachetés déposés en 1903 et en 1904, puis a été cédé à la Société anonyme Coopérative de conditionnement de la soie à Milan qui l'a fait breveter dans les principaux pays d'Europe et aux États Unis.

L'exploitation du brevet français (1), propriété de la Société Vulliod-Ancel, teinturiers à Lyon, m'a conduit, naturellement, à étudier à cette époque l'action de la lumière sur les soies teintes ainsi traitées, ce qui m'a permis d'observer des phénomènes analogues à ceux constatés par MM. Gillet et Giot.

Dans une conférence faite au congrès de l'Association des Chimistes de l'industrie textile et parue dans le Bulletin annuel de 1922, j'ai signalé des phénomènes absolument analogues que j'ai constaté avec d'autres substances plus actives, particulièrement la thiocarbamide et le sulfate d'hydroxylamine dont j'ai aussi, dès 1904, comme pour l'hydroquinone, montré les propriétés antioxydantes remarquables, bien avant les intéressantes expériences de MM. Moureu et Dufraisse.

C'est ainsi que j'ai indiqué que le sulfate d'hydroxylamine a une action protectrice très nette sur le bleu méthylène alors qu'il active l'altération à la lumière de la phloxine, et que la thiocarbamide, qui a une action protectrice considérable sur la phloxine et légère sur un assez grand nombre de colorants azoïques sulfonés, possède, au contraire, une action altérante considérable sur les rhodamines ; la thiosinamine qui a été utilisée pour activer l'altération de certains colorants à la lumière en photographie, possède au contraire une action protectrice nette sur certains colorants.

Le tanin, qui est un polyphénol, a été utilisé dès 1848 par les teinturiers en soie pour rendre plus solides, à la lumière, les teintures pour meuble.

A l'heure actuelle, il est difficile de tirer de ces expériences des conclusions théoriques sur le mode d'action de ces substances, le problème est très complexe, car des colorants très voisins donnent, avec une même substance, des résultats très différents. C'est ainsi que sur soie, le tanin a une action protectrice remarquable sur le bleu méthylène alors qu'il est à peu près sans action sur l'auramine et certains autres colorants basiques.

Les expériences de MM. Gillet et Giot sont fort intéressantes car elles contribuent à éclairer un problème très complexe offrant,

(1) Brevet français n° 358033, délivré le 9 décembre 1905.

au point de vue scientifique et technique, un intérêt considérable, mais elles ne présentent pas le caractère de nouveauté que semblent leur attribuer leurs auteurs.

Lyon, 28 juin 1923.

N° 96. — Obtention de carbures acétyléniques par électrolyse de certains acides non saturés, par Marcel BOUIS.

(23.6.1923.)

On sait que l'électrolyse de l'acétate de sodium en solution aqueuse peut, dans des conditions convenables, fournir de l'éthane et parfois aussi un peu d'éthylène. La production de ce dernier carbure implique un phénomène d'oxydation, dû probablement à l'oxygène que donne l'électrolyse de l'eau.

L'électrolyse de divers acides non saturés, pris à l'état de sels de sodium, m'a fourni des carbures acétyléniques, par suite également d'une oxydation.

On savait déjà que l'électrolyse des acides maléique et fumarique peut donner de l'acétylène, mais ce n'est pas par suite d'une oxydation, et les faits que j'ai observés sont d'un tout autre ordre. Voici deux exemples fort nets parmi ceux que j'ai étudiés :

Electrolyse de l'acrylate de sodium $CH^2=CH-COONa$.

L'appareil que j'ai utilisé initialement se composait d'un tube cylindrique en verre, muni à sa partie supérieure d'un tube de dégagement pour les gaz, et à sa partie inférieure d'un bouchon de caoutchouc traversé par 3 tubes. Deux d'entre eux portaient les électrodes, larges lames de platine parallèles et voisines. Le troisième tube servait au remplissage. L'appareil était refroidi extérieurement par une circulation d'eau.

Dans la suite, j'ai séparé les gaz provenant des deux électrodes en employant un tube en U, et, pour augmenter la densité de courant à l'anode, et, par suite, la concentration des ions mis en liberté, j'ai constitué cette anode par un simple fil de platine, la cathode conservant une grande surface. Cette disposition n'augmentait guère la résistance et favorisait les réactions au voisinage de l'anode, les seules intéressantes, par suite de la grande densité du courant.

Une solution à 40 0/0 environ d'acrylate de sodium fut soumise

à l'électrolyse dans le premier de ces appareils. L'intensité moyenne du courant était de 3 ampères. Les gaz dégagés traversaient plusieurs tubes à boules remplis d'une solution de brome dans du chloroforme, destinée à absorber les carbures non saturés susceptibles de se trouver dans le mélange. La décoloration de la solution devenant visible au bout de quelque temps, l'expérience fut poursuivie pendant plusieurs jours, afin d'avoir une quantité suffisante de matière à étudier. Le contenu des tubes à boules fut alors lavé avec une solution de sulfite de soude, pour éliminer le brome en excès, puis neutralisé par un lavage au carbonate de soude. Par décantation, dessiccation de la solution chloroformique sur du chlorure de calcium et distillation du chloroforme, j'ai obtenu ainsi un liquide incolore, dense, à odeur forte, distillant presque en totalité à point fixe. C'était du tétrabromure d'acétylène $CHBr^2$-$CHBr^2$, comme le montrent les résultats suivants :

Ébullition : 110-111° sous 13 mm. de mercure.

Congélation : Refroidi par du chlorure de méthyle, le liquide cristallise par introduction d'une trace de tétrabromure d'acétylène congelé.

Cryoscopie acétique : Poids d'acide acétique, 39 gr.; poids de matière, 1gr,931; abaissement du point de congélation, 0°,56; d'où : M = 345. Le poids moléculaire calculé pour $C^2H^2Br^4$ est 346.

Réfraction moléculaire : $n_D = 1,6342$; $d = 2,942$ (à 21°); M = 346; d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 42,06$. La réfraction moléculaire calculée pour $C^2H^2Br^4$ est 42,81.

Dosage de brome : 0gr,2350 de matière ont donné 0gr,5106 de AgBr, soit, en centièmes : *Trouvé :* Br 0/0, 92.47; *Calculé* pour $C^2H^2Br^4$: Br 0/0, 92.49.

Il était ainsi établi qu'il se formait de l'acétylène dans l'électrolyse de l'acrylate de sodium. Ce carbure fut d'ailleurs directement mis en évidence par ses réactifs habituels : chlorure cuivreux ammoniacal et azotate d'argent alcoolique.

Il s'agissait ensuite d'analyser plus complètement le phénomène et d'étudier la nature et les proportions des différents gaz dégagés. Les gaz produits à l'anode ayant seuls un intérêt, j'ai utilisé alors l'appareil en forme d'U. J'ai ainsi recueilli, sur le mercure, dans des tubes gradués, le mélange gazeux provenant de l'anode. Outre l'acétylène, on devait prévoir la présence d'oxygène, dû à l'électrolyse de l'eau, et de gaz carbonique. J'ai donc analysé ce mélange en procédant comme il suit :

Un volume gazeux connu étant recueilli sur le mercure, l'introduction de pastilles de potasse permet d'absorber le gaz carbonique. La solubilité de l'acétylène dans l'eau n'étant pas négligeable, j'ai pris soin d'humecter très peu la potasse. La diminution de volume étant observée, les gaz restants sont transvasés dans un autre tube gradué, à l'aide d'une pipette de Doyère. A ce moment, l'introduction d'un réactif approprié permet d'absorber l'acétylène. J'ai employé dans ce but le réactif indiqué par P. Lebeau et A. Damiens (*C. R.*, 156-557). La nouvelle diminution de volume ayant été notée, le gaz est transvasé dans un nouveau tube, où l'oxygène est absorbé au moyen d'une solution d'acide pyrogallique et de potasse. A ce moment, il reste un résidu gazeux. Il est combustible, sa flamme est bleue, et, en outre, il est absorbable par le chlorure cuivreux chlorhydrique. C'est donc de l'oxyde de carbone. Les gaz de l'anode ainsi identifiés sont donc C^2H^2, CO^2, O et CO. Relativement à leurs proportions respectives, le tableau suivant donne les résultats, en centièmes, des mesures effectuées.

CO^2.....	73	75	70	68	70	76
C^2H^2.....	»	»	4,5	7,6	6,3	6
O.....	7,1	10	13	15,9	11	10
CO.....	»	»	12,5	8,5	12,7	8

Les différences observées proviennent sans doute en partie de ce que les gaz analysés avaient effectivement une composition variable dans chaque cas, la constance de tous les facteurs susceptibles d'influencer l'électrolyse n'étant réalisée qu'approximativement.

La formation d'acétylène par électrolyse de $CH^2{=}CH\text{-}COONa$ montre que le groupe CH^2 perd un atome d'hydrogène en même temps que l'ion $CH^2{=}CH\text{-}COO$, mis en liberté à l'anode, perd CO^2, de sorte que la double liaison est transformée en triple liaison. Si le même phénomène se reproduisait dans le cas de l'acide crotonique, homologue immédiat de l'acide acrylique, il devait se trouver de l'allylène $CH^3\text{-}C{\equiv}CH$ dans les gaz de l'électrolyse du crotonate de sodium. C'est ce que je me suis proposé de vérifier.

Electrolyse du crotonate de sodium $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}COONa$.

Ayant effectué cette électrolyse dans les conditions indiquées précédemment, j'ai constaté tout d'abord que les gaz dégagés à l'anode donnaient avec le chlorure cuivreux ammoniacal un préci-

pité jaune, mettant en évidence la présence d'un carbure acétylénique autre que l'acétylène.

L'azotate d'argent alcoolique a donné un précipité blanc. Un dosage d'argent dans ce précipité a permis de caractériser l'allylène.

0gr,2660 de précipité ont donné 0gr,2403 de AgCl, soit, en centièmes :
Trouvé : Ag 0/0, 67.97; *Calculé :* Ag 0/0, 68.10.

Le calcul a été fait en admettant pour le précipité la formule $CH^3\text{-}C{\equiv}CAg + NO^3Ag$.

Analyse des gaz. — Cette analyse a été conduite exactement comme dans le cas précédent.

Le tableau ci-dessous donne la nature et les proportions des gaz dégagés à l'anode :

CO^2	72	66	66,5
C^3H^4	5,5	6,9	6,5
O	9,5	11	11
CO	13	16,1	16

On voit que les résultats sont comparables à ceux obtenus plus haut, aussi bien qualitativement que quantitativement.

(Laboratoire de chimie organique de l'École Normale Supérieure.)

N° 97. — Sur le paranitrobenzène-azopyrogallol. (Brun au chrome P. A.), par M. P. JUILLARD.

(11.6.1923.)

Depuis que l'on a constaté, par des expériences concordantes, dont l'alizarine est l'exemple classique, que les matières colorantes à deux hydroxyles en ortho par rapport aux chromophores $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$, N = N, etc., donnent, en teinture et en impression sur fibre mordancée avec un sesquioxyde métallique Cr^2O^3, Al^2O^3, Fe^2O^3 des nuances très solides au lavage et souvent à la lumière, on s'est ingénié, dans les laboratoires techniques, à en augmenter le nombre; vers 1891, à un moment où l'assortiment en couleurs de cette sorte, dites fréquemment par extension « d'alizarine » était limité, j'ai eu l'idée d'examiner l'action des différents diazoïques sur l'acide pyrogallique ou pyrogallol : 1.2.3 $(C^6H^3(OH)^3$. Comme ce phénol a trois hydroxyles contigus 1.2.3 et 3 H libres 4.5.6

dont le 4 et le 6 immédiatement situés près d'un OH (1 ou 3) et propres à former une couleur diazoïque dihydroxylée ayant les conditions de solidité que je viens de rappeler, des produits intéressants, en cas de réaction, devaient en résulter; ce qui eut lieu en effet; avec la paranitraline, puis l'aniline, diazotées qui retinrent plus spécialement mon attention, j'obtins des bruns tirant bien sur chrome en donnant des tons nourris résistant à la lessive. Sur mes indications, quant au mode particulier de copulation du diazo qui comporte l'emploi de l'acétate de soude au lieu de la soude caustique pernicieuse à cause du noircissement des solutions pyrogalliques alcalines exposées à l'air et aussi au choix des amines fournissant les diazos, MM. Durand-Huguenin, à Bâle et Saint-Fons (Rhône) ont obtenu un brevet en France (1) et cherché à à introduire les couleurs résultant de ces réactions dans l'industrie. Dans celles-ci entrent, pour citer des exemples, les amines suivantes : paranitraline, aniline, métanitraniline, thioaniline, amidoazobenzol, l'amido « diméthylaniline » nommément désignée par son synonyme diméthylparaphénylène-diamine $NH^2C^6H^4N<^{CH^3}_{CH^3}$, (2), etc., etc.

Plus tard, 3 ou 4 ans après, sont venues s'ajouter d'autres obtenues par M. Ris de la maison Geigy, de Bâle, appartenant à cette catégorie d'azopyrogallols, par ex. : l'azochromine fabriquée avec le paraamidophénol (3) n° 84, tablettes de Schultz, 5. 1914 et l'azogalléine avec l'amidodiméthylaniline (4) n° 62, T. Schultz, 5.1914.

(1) Br. français, n° 211374, cité dans le Moniteur du Dr Quesneville, 1891, p. 1011. Durand-Huguenin.

(2) Comparer plus loin azogalléine G. obtenue avec cette amine.

(3) Br. fr. n° 230937, D. R., p. 81109 et 81376.

(4) R. Geigy, Bâle. Au sujet de ces brevets expirés depuis longtemps dont je me suis désintéressé presque dès l'origine, je dois faire une remarque qui vise le Patent Amt de Berlin, relativement à sa manière parfois arbitraire de juger en matière de brevets. En 1891, en effet, le brevet allemand correspondant au brevet français n° 211374 n'a pas été (affirmation de M. D.) accordé à MM. D. et H.; par contre, en 1893-1894, deux brevets relatifs à la même réaction des diazoïques sur le pyrogallol, parmi lesquels figurait le diazo de l'amidodiméthylaniline (synonyme de l'amido paradiméthylaniline) étaient délivrés à l'autre firme, brevets 81 109 et 81376 On conviendra, qu'en l'espèce, il y a eu sinon partialité tout au moins défaut dans l'examen quant à l'antériorité et par suite vice de conclusion de l'office impérial. Je pourrais citer d'autres cas, où sont déconcertants ces arrêts et je me réserve de revenir, à une autre place, sur ce chapitre. Je me borne à dire ici qu'il s'agit de corps appartenant à un autre domaine que les matières colorantes, celui des corps gras et, pour préciser, de l'huile de ricin et ses

On vient de le voir, le paranitrobenzène-azopyrogallol, préparé par moi en 1891, dont la formule est : $C^6H^4.NO^2.N=N.C^6H^2(OH)^3_{1.2.3}$ a été réellement le prototype de cette série; comme M. Lang, dans une note récente (1) sur l'application de quelques colorants dérivés de la résorcine et du pyrogallol, y fait allusion, je crois utile, en rappelant la part que j'ai eue dans l'apparition de ce corps et ses similaires, de donner ici quelques documents inédits relatifs au mode de préparation, analyses, et à sa constitution que j'ai en note depuis longtemps.

Pour le préparer, il importe, comme je l'ai dit, d'agir en présence de l'acétate de soude qui détermine une copulation irréprochable du chlorure de paranitroazobenzène avec le pyrogallol. A cet effet, on fait d'abord les solutions aqueuses suivantes : 1° Acétate de soude cristallisé à 10 0/0 en volume 1000 cc.; 2° Pyrogallol à 10 0/0 = 500 cc.; on dissout à froid, met au trait de jauge et filtre au besoin; 3° Nitrite de soude à 20 0/0 = 125 cc.; 4° paranitraniline en solution ClH à 5 0/0 = 1000 cc.; on introduit 50 grammes de cette base nitrée dans un ballon jaugé d'un litre renfermant déjà 300 cc. d'eau et 300 cc. d'acide chlorhydrique à 21° Bé, on place sur bain-marie, chauffe en agitant jusqu'à dissolution et complète au litre. Suivant la quantité de couleur qu'on désire obtenir, on prendra le 1/10 ou la totalité des dissolutions ainsi obtenues; dans le premier cas, qui porte sur 5 grammes de paranitraniline et permet un rendement théorique de $8^{gr},9$ de *brun au chrome P. A*, on mesure 100 cc. de solution de para- dans ClH, refroidie avec 50 grammes de glace, diazote avec $12^{cc},5$ de nitrite à 20 0/0, ajoute ce chlorure de paranitrodiazobenzol à 50 cc. de pyrogallol à 10 0/0 refroidi avec 50 grammes de glace et 400 cc. d'acétate de soude à 10 0/0. La bouillie brune de paranitrobenzène-azopyrogallol, insoluble dans l'eau, est recueillie sur filtre, lavée à l'eau froide, essorée, puis mise en pâte à 20 0/0

nombreux éthers sulfuriques qui me sont familiers, huiles pour rouge, sulforicinanates, savons Polysulfols, savons Monopole qu'on utilise dans l'industrie de l'impression, de la teinture et des apprêts. Là également le Patent Amt a accordé des brevets tombés aussi dans le domaine public, mais, alors qu'ils étaient en vigueur, de valeur discutable, le produit protégé qui se prévalait alors de la nouveauté à côté de la valeur technique ayant été par moi des années auparavant isolé, analysé et décrit dans mes mémoires dont on a accepté les conclusions quant à sa constitution. Aussi, en matière de brevetabilité, question controversée, qui intéresse les chimistes, la conception française qui nous régit, dont le premier mérite est sa libéralité, a-t-elle mes préférences sur l'autre qui n'est pas toujours en règle avec l'équité.

(1) *B. Soc. Ind.*, Mulhouse, 1923.

pour la consommation, ou en poudre par dessiccation à l'air pour les analyses et la transformation en dérivé acétylé par chauffe avec l'anhydride acétique (triacélylparanitrobenzène-azopyrogallol).

Dosage d'azote du brun P. A. — Analysé tel quel après passage à l'étuve à 104°, sans autre purification, il donne au Kjeldahl modifié suivant la méthode indiquée plus loin un chiffre d'azote prévu corresp. au mononitrobenzène-azopyrogallol $C^{12}H^9O^7N^3$, matière 1 gr. = $0^{gr},1821$ de NH^3 soit 15 0/0 au lieu de 15,27 0/0 Az théorique. La kjeldhalisation a été préférée au procédé de Dumas, les résultats, avec ce dernier, étant irréguliers à cause de la facile et brusque décomposition de ce composé diazoïque nitré; mais dans ce cas il faut réduire le brun, préalablement, en milieu acide avec la poudre de zinc; à cet effet on ajoute la matière séchée 1 gr. à un mélange de SO^4H^2 monohydraté 3 cc. et d'oleum 1 cc.; on sulfone au bain-marie pendant 15 minutes, étend d'eau prudemment puis introduit, peu à peu, 6 gr. de Zn, évapore à siccité, reprend par 23 cc. d'acide sulfurique contenant SO^3, ajoute 1 gr. de mercure, 3 gr. de persulfate de potasse et chauffe jusqu'à décoloration 2 h. 30 environ. On distille ensuite en présence de 250 cc. de soude caustique 35° Bé et 200 cc. de SK^2 à 6 0/0 en recueillant le NH^3 dans 15 cc. de $SO^4H^2 n$; il faut au titrage en retour NaOH $n/2$ $8^{cc},570$ (= $4^{cc},28$ $NaOHN^4$) 15 cc. — $4^{cc},28 = 10^{cc},72 \times 0,017 = 0^{gr},182$ de NH^3 ou $10^{cc},72 \times 0,014 = 0^{gr},15$ de N.

Le brun au chrome P. A. est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud; dans les solutions alcalines de NaOH et KOH, il passe en solution en leur communiquant une couleur bleu rougeâtre. Tout en répondant par le dosage d'azote à la formule du paranitrobenzolazopyrogallol, le brun P. A. n'est pas homogène; il se compose de deux corps isomères que l'on peut séparer avec l'alcool à 95 0/0; à chaud, on obtient une solution complète qui, par refroidissement laisse déposer : 1° la partie plus abondante, peu soluble à froid, en grains micro-cristallins se dissolvant dans la soude caustique étendue qui prend une couleur bleu violet, fugace.

A l'analyse élémentaire, on trouve :

		Théorie pour $C^{12}H^9O^7N^3$.
C 0/0.....	52.41	52.36
H 0/0.....	3.78	3.27

Matière = $0^{gr},2056$ $CO^2 = 0^{gr},3951$ $H^2O = 0^{gr},07$

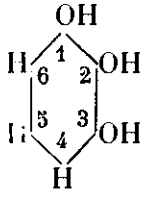
Il fournit un dérivé triacétylé par chauffe avec l'anhydride acétique en excès à 170° C en tube scellé qu'on trouve après refroidissement sous forme de prismes allongés abondants avec quelques grains de matière brune amorphe facile à éliminer par lévigation. On obtient du reste le même triacétylparanitrobenzène-azopyrogallol : $C^6H^4NO^2N=N.C^6H^2(O.CH^3CO)^3$ (1.2.3) directement à partir du brun P.A. brut qu'on chauffe au bain de sable en présence de l'anhydride acétique et d'acétate de soude sec pendant 4. h. On étend le produit de la réaction avec de l'acide acétique chaud et laisse refroidir; les cristaux obtenus sont purifiés dans l'acide acétique par dissolution à l'ébullition puis addition d'alcool froid; on obtient après repos à la température ordinaire de magnifiques aiguilles rouge brunâtre P. F. 193° solubles dans l'acide acétique cristallisable chaud, peu à froid, assez solubles dans l'alcool à 95 0/0 bouillant, très peu à froid, insolubles dans les dissolutions aqueuses de CO^3K^2, CO^3Na^2 et aussi de KOH et NaOH à froid, du moins au début, car bientôt, avec ces dernières, il y a saponification, surtout à chaud, avec apparition de la couleur bleu violacé; il donne avec SO^4H^2 concentré une coloration rouge cerise :

Analyse. — C et H: C, 53,86; H, 3,95. — Calculé : C, 53,86; H, 3,74. Matière, 0,1322, CO^2, 0,2611, H^2O, 0,047.

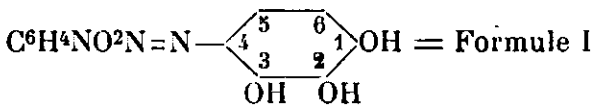
Analyse. — Az, 10,72, 10,47; matière : 0,1773; azote 17cc,4; T 17°, P. 717.

2° Dans le liquide alcoolique d'où l'on a séparé par filtration le colorant décrit ci-dessus se trouve le *deuxième* qui lui donne une coloration intense; on l'isole en ajoutant de l'eau sous la forme solide; desséché, il se présente à l'état de matière pulvérulente brune, insoluble dans l'eau, soluble dans CO^3Na^2, NaOH, KOH; les solutions sont de couleur rouge violet sale.

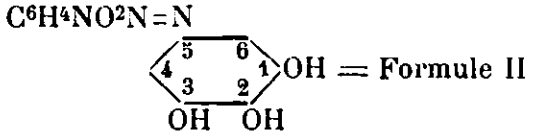
L'existence de deux paranitrobenzène-azopyrogallols isomères alors qu'on était porté à admettre que le chromophore N=N du chlorure de paranitrodiazobenzène $NO^2C^6H^4N=NCl$ irait se substituer à H^4 ou H^6 du pyrogallol seulement :



s'explique car à côté de ce colorant :



peut se former l'isomère :



ou N va remplacer H^5 qui, en regard du OH(2), équivalent des OH 1 et 3 est en para, aussi bien que H^4 à OH^1 et H^6 à OH^3.

Toutefois, vu la solidité des teintures du brun AP sur oxyde de chrome, sinon égale à celle des couleurs de la série des alizarines, du moins la rappelant, on peut assigner au produit le plus abondant, peu soluble dans l'alcool, la formule I $N=N:OH$.
4 (6) 1 (3)

Le brun au chrome AN obtenu dans les mêmes conditions avec le chlorure de diazobenzène (aniline, ClH et NO^2Na) sur le pyrogallol donne sur laine mordancée au chrome (bichromate de K 3 0/0 et tartre 2,5 0/0) des tons bruns sensiblement plus jaunâtres que le brun P.A.

Usine Laroche et Juillard, Lyon.

N° 98. — Sur les sels diazonium de l'anthraquinone (amalgame de diazonium), par MM. BATTEGAY et J. BÉHA.

(22.6.1923.)

Dans notre étude sur les composés diazoïques de l'anthraquinone (1) nous avons été amenés à essayer la préparation des amalgames de diazonium éventuels.

Nous avons soumis, comme on le fait pour le soi-disant amalgame d'ammonium, les chlorures ou les sulfates de diazonium à l'électrolyse en nous servant de mercure comme cathode et de charbon comme anode.

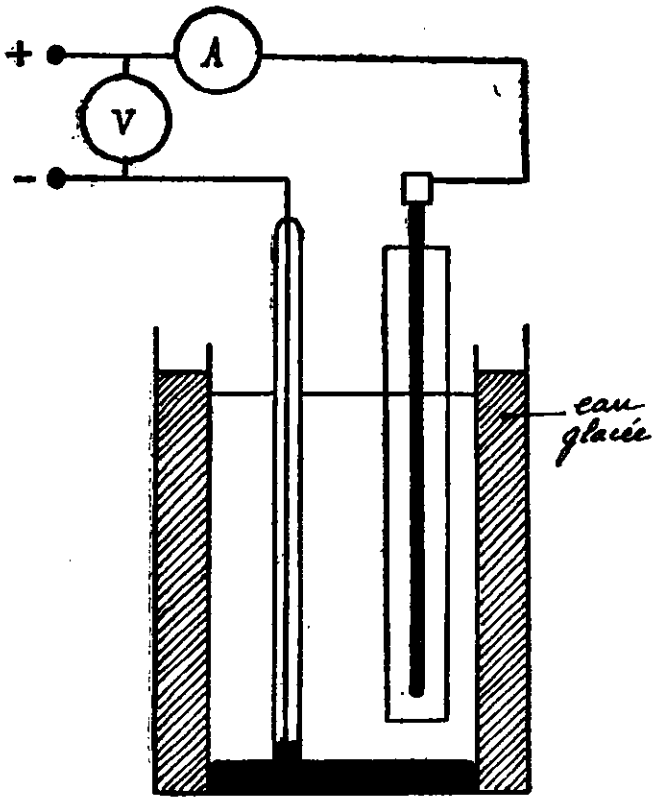
Les sulfates de diazonium ont dû être écartés immédiatement de ces expériences vu la nature acide de ces sels. Ils donnent naissance à des cations d'hydrogène qui compliquent la réaction.

(1) M. Battegay et Béha, *Bull. de Mulh.*, 1923, t. 89, p. 241.

Les chlorures des α- et β-anthraquinonyldiazoniums ont été préparés d'après le procédé de Hantzsch et Jochem (1).

Ils ont été séparés à l'état solide et débarrassés de toute trace d'acide chlorhydrique.

Nous employons leur dissolution dans l'eau distillée, Ces dissolutions sont sensibles à l'action de la lumière. L'isomère β se décompose en outre à la température ordinaire de 15-20° assez rapidement même en l'abritant dans des flacons bruns. Cette décomposition de l'isomère β, par l'effet de la température, crée des difficultés lors de l'électrolyse. Nous n'avons poursuivi pour cette raison provisoirement que des essais avec le chlorure de l'α-anthraquinonyldiazonium.



L'appareillage qui a servi à ces essais d'électrolyse comporte un récipient cylindrique en verre épais d'environ 1 litre. Nous y mettons du mercure de manière à ce que le fond soit couvert d'une couche d'environ 1/2 cm. d'épaisseur. Ce mercure sera la cathode. Le bout du fil de fer du pôle négatif y est amené, protégé par un tube de verre. L'électrode positive en charbon est suspendu dans

(1) *D. ch. G.*, t. **34**, p. 3337.

une cellule cylindrique en grès fermée par le bas. Celle-ci fait fonction de diaphragme et doit empêcher toute action secondaire du chlore formé pendant l'électrolyse à l'anode. Cette cellule a la capacité d'environ 1/4 de litre et a été préalablement traitée abondamment avec de l'acide chlorhydrique dilué puis rincée avec de l'eau distillée.

La cellule est fixée dans la partie centrale du récipient en verre. L'extrémité inférieure de la cellule se trouve à environ 4 cm. du fond du verre cylindrique. Les deux électrodes, surface du mercure et charbon, sont séparés ainsi par une distance minima de 5 cm. La dissolution aqueuse du chlorure de diazonium est placée dans le récipient en verre.

Les électrolyses ont été faites sous des tensions inférieures à 70 volts ainsi que sous des potentiels de 110 et 220 volts.

Une série d'essais préliminaires a fixé la concentration la plus avantageuse de la dissolution du sel diazonium. Elle est de 3 à 4 0/00.

Tout d'abord nous avons essayé des courants de 10 à 20 volts. Ils présentent une intensité de 0,1 amp. Nous opérons à 0°, température facile à maintenir.

On constate la formation immédiate de flocons rouges qui brunissent rapidement à l'air. Ces flocons filtrés se dissolvent en rouge dans la soude caustique. Il s'agit évidemment d'oxyanthraquinone. Leur formation est accompagnée d'un dégagement de gaz qui renferme sans aucun doute, vu son intlammabilité, de l'hydrogène (constaté dans un appareil d'électrolyse approprié).

Avec un potentiel variant de 20 à 110 volts, l'intensité passe de 0,1 à 0,7 amp. et l'on observe à la surface du mercure à côté du dégagement d'azote la formation d'une masse spongieuse. La température qui est au début 0° augmente d'autant plus rapidement que la tension se rapproche de 110 volts.

Les phénomènes chimiques cependant semblent être à peu près les mêmes pour toutes les électrolyses exécutées sous les tensions comprises entre 20 et 110 volts.

Afin de faciliter le maintien d'une température constante, ne dépassant les 12°, nous opérons le plus avantageusement sous 60 volts. Cette température de 12°, à elle seule, ne provoque en tous les cas pas de décomposition prématurée du diazo.

L'intensité du courant dans ces conditions est au début de 0,33 amp Elle reste longtemps sensiblement constante pour tomber rapidement, après 3 heures, à 0,1 amp.

Si l'on interrompt pendant quelque temps l'électrolyse, on cons-

tate que les masses spongieuses mentionnées plus haut continuent à dégager du gaz. Celui-ci n'est pas inflammable et est par conséquent essentiellement de l'azote.

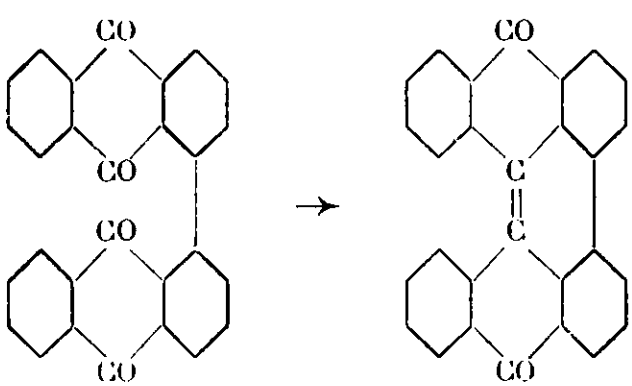
Peut-on considérer cette masse spongieuse comme étant l'amalgame de diazonium ? Dans un seul essai que nous n'avons d'ailleurs plus pu reproduire, les produits de décomposition de la masse spongieuse renfermaient incontestablement une combinaison mercurique. Ce fait répondrait bien à la conception de Moissan (1) sur la nature de l'amalgame d'ammonium. Il y voit un ammoniacate d'un hydrure mercurique ou plus exactement un « hydrure métallique ammoniacal » $[H^*(NH^3)]_xHg_n$. Dans l'amalgame de l'anthraquinonyldiazonium, le radical anthraquinonyle occuperait la place de l'H* de l'hydrure.

Quoiqu'il en soit, l'électrolyse du chlorure de l'α-anthraquinonyldiazonium, sous les tensions indiquées et particulièrement sous 60 volts fournit, en passant par cette masse spongieuse, finalement un produit floconneux qui s'amasse à la surface et que nous avons pu identifier avec l'α.α'-dianthraquinonyle. Ce produit se forme avec des rendements pour ainsi dire parfaits : 3 gr. de diazo donnent 2 gr. de dianthraquinonyle.

Il se présente à l'état brun amorphe et est fusible vers 300°.

Même brut il n'abandonne rien ni à l'alcali ni à l'acide chlorhydrique qui demeurent incolores. Après recristallisation dans le xylène, les cristaux sont bruns et fusibles entre 340-342°.

Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique à 96 0/0 en jaune. Celte dissolution additionnée de poudre de cuivre vire au vert olive pour passer finalement au rouge lorsqu'on la chauffe ou lorsqu'on l'abandonne à elle-même. Cette attitude est bien caractéristique pour l'α.α'-dianthraquinonyle (2) qui, sous l'action du cuivre et de l'acide sulfurique se transforme en mésobenzdianthrone :



(1) *C. R.*, 1901, t. 133, p. 803.
(2) Scholl et Mansfeld, *Berl. B.*, t. 43, p. 1734.

La cuve du dianthraquinonyle original est rouge, après la transformation en mésobenzdianthrone, elle est verte.

En exécutant l'électrolyse sous un voltage de 220 volts, la température monte très rapidement à 20 et 30° et l'on mesure une intensité qui atteint 2,5 amp. L'échauffement provoque évidemment déjà à lui seul une décomposition du diazo.

Aussi trouve-t-on parmi les produits de décomposition de l'érythroxyanthraquinone.

A l'état brut, ces produits de la réaction se dissolvent en vert dans l'acide sulfurique concentré. Cette coloration verte est sans doute à attribuer à la présence de mésobenzdianthrone.

Pour expliquer le mécanisme des réactions constatées, nous admettons dans l'électrolyse :

1° Sous des tensions à bas voltage (de 10 à 20 volts) que le cation diazonium réagit à la température de 0° avec de l'eau en formant de l'hydrate de diazonium et de l'hydrogène :

$$C^{14}H^{7}O^{2}\text{-}N' \underset{N}{\equiv} + H^{2}O = C^{14}H^{7}O^{2}\text{-}N\text{-}OH \underset{N}{\equiv} + H$$

La formation de l'hydrogène est démontrée par l'inflammabilité du gaz dégagé. L'hydrate de diazonium, très peu stable, se décompose en N^2 et oxyanthraquinone. Sa présence n'est cependant guère douteuse, à en juger d'après les tâtes prélevées pendant l'électrolyse tout près de la surface du mercure, et qui manifestent leur alcalité assez nettement sur papier thiazol et très nettement sur le réactif de Dobbin ;

2° Sous des tensions et intensités supérieures (60-110 volts), nous supposons la formation intermédiaire de l'amalgame de dianonium qui se décompose en régénérant le mercure, en dégageant de l'azote et en formant du dianthraquinonyle :

$$2\left[C^{14}H^{7}O^{2}\left(\begin{matrix}N\\ \equiv\\ N\end{matrix}\right)\right]_{x}^{2x}Hg_{n} = 2nHg + 2 \times N^{2} + xC^{28}H^{14}O^{4}$$

Nous nous sommes assurés par des expériences préliminaires que l'électrolyse d'autres sels diazoniums, exécutée dans les mêmes conditions ou d'après le même principe, fournit des résultats similaires. Ils feront l'objet de recherches plus détaillées.

Nous tenons à remercier Mr le professeur Banderet de l'aimable appui qu'il a bien voulu réserver à l'exécution de ces différents essais.

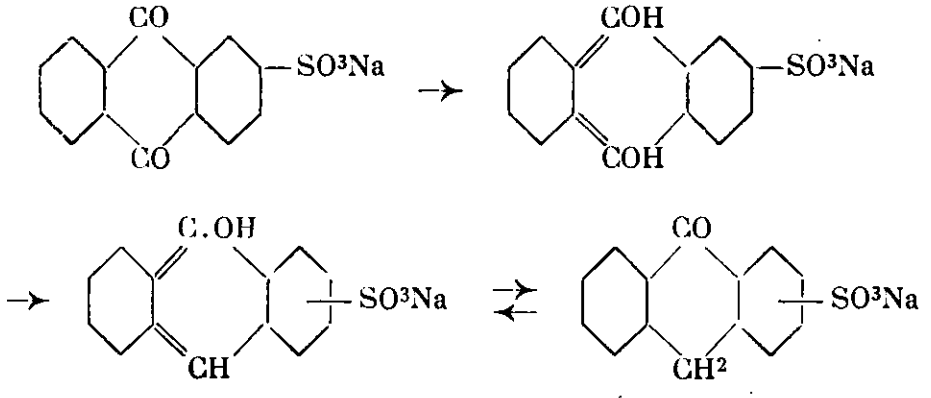
(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 99. — Réduction dans la série anthraquinonique, par MM. BATTEGAY et HUEBER.

(22.6.1923.)

Réduction de l'α-sulfoanthraquinone.

Les recherches entreprises par l'un de nous en collaboration avec M. Ph. Brandt (1) ont démontré que la réduction de la β-sulfoanthraquinone au moyen d'hydrosulfite de soude en milieu alcalin se poursuit nettement jusqu'à l'anthranol, respectivement l'anthronesulfonate de soude :



Ce résultat explique pourquoi que la β-sulfoanthraquinone se comporte différemment de l'anthraquinone lorsqu'on essaye de l'employer comme catalyseur dans la réduction du grenat d'α-naphtylamine.

Ce colorant azoïque offre, comme nous savons, une résistance curieuse vis-à-vis des agents de réduction. Cette résistance est très facilement surmontée par une petite addition d'anthraquinone (2). On admet généralement que l'action de l'anthraquinone répond à celle d'un catalyseur et qu'elle est basée sur la formation d'anthrahydroquinone (3) instable douée d'une tendance énergique à se réoxyder au dépens du composé azoïque difficile à réduire.

(1) M. Battegay et Ph. Brandt, *Bull. de Mulh.*, 1923, t. **89**. Séance du 25 avril 1923.

(2) C. Sunder et Slatovstoffski, *Bull. de Mulh.*, 1906, t. **76**, p. 365 et 1907, t. **87**, p. 382.

(3) Planowsky, *Zeit. f. Farbenindustrie*, 1907, p. 109.

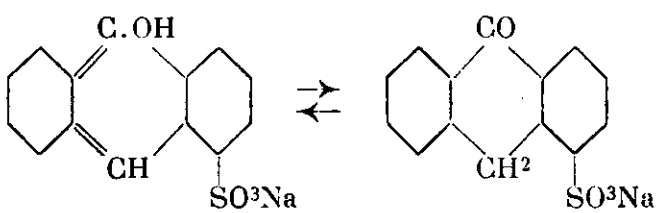
La β-sulfoanthraquinone, par contre, transformée en un produit de réduction relativement stable, ne peut évidemment donner le même effet.

Il nous a paru intéressant d'examiner si la transformation en question était limitée à la β-sulfoanthraquinone.

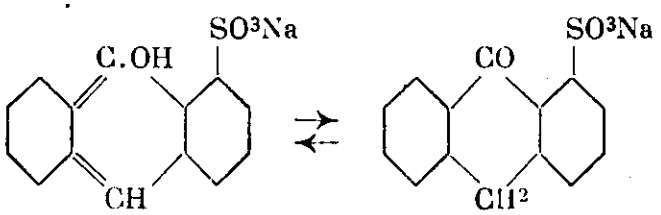
Nous avons soumis pour cette raison tout d'abord son isomère l'α-sulfoanthraquinone, qui n'exerce également pas d'action catalysante, à la même réduction et constaté qu'elle est tout à fait similaire à celle du composé β.

Tout en prenant comme produit de départ le sel potassique de l'α-sulfoanthraquinone, pro luit relativement peu soluble dans l'eau, celui-ci disparait très rapidement par le fait que les produits de réduction sont très facilement solubles à chaud.

La liqu ur de réaction rouge sang au début, vire au bout de très peu de temps à l'orangé et dépose après refroidissement un précipité brun, constitué par de l'α-anthranolsulfonate. Cette même liqueur neutralisée préalablement avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction très légèrement alcaline, abandonne une masse blanc-jaunâtre répondant sans aucun doute à l'anthronesulfonate. Etant parti d'un sel potassique et l'ayant réduit par l'hydrosulfite de sou le, le sulfonate est un mélange de sel sodique et potassique. Il exige pour sa purification une transformation préalable en sel barytique qui est presque insoluble dans l'eau.

I 

(I).

II 

Un traitement de ce sel avec une dissolution bouillante de carbonate de soude permet d'obtenir le sulfonate sodique pur. En neutralisant à peu près avec de l'acide chlorhydrique et en abandonnant la liqueur à 0°, elle cède des cristaux presque blancs.

Le mode d'opérer se résume par conséquent de la manière sui-

vante : 25 gr. d'α-anthraquinonesulfonate de potassium avec 300 cc. d'eau et 25 cc. de soude caustique (35 0/0) sont portés à l'ébullition dans un ballon à col large et muni d'un réfrigérant à reflux. On introduit dans cette liqueur bouillante par petites portions 30 gr. d'hydrosulfite de soude anhydre. La réaction est très violente. La coloration passe au bout de 1/4 h. du rouge sang à l'orangé. On peut filtrer alors à chaud, mais généralement la liqueur est limpide et abandonne, comme il est dit plus haut, au refroidissement, la masse brune respectivement blanche.

Rendement 50-60 0/0 de produit pur.

Pour la constitution, il y a, comme dans le cas de son isomère, deux possibilités. (Voir les schémas ci-dessus.)

Nous nous proposons de les élucider par la suite.

Il est intéressant à noter que, comme pour le composé β-sulfo, par l'introduction d'un groupe sulfo en α, la fluorescence de l'anthranol disparaît.

L'α-sulfoanthranol a une tendance bien plus prononcée à se transformer en sulfanthrone que l'isomère β. Ce fait explique le phénomène curieux que le β-anthranolsulfonate de soude présente en apparence une coloration plus intense que l'α.

Dosage du Na comme Na^2SO^4. — Subst., 0gr,4402. — Trouvé Na^2SO^4 : 0gr,1068, soit Na 0/0, 7,85. — Calculé pour $C^{14}H^9O^4SNa$: Na 0/0, 7.77.

Dosage du S (Carius) dans le sel de baryum. — Subst., 0gr,4114. — Trouvé : $BaSO^4$, 0gr,2786, soit S 0/0, 9,3. — Calculé pour $C^{14}H^9O^4SBa^{1/2}$: 9,38 0/0.

L'acide α-anthranolsulfonique teint la laine comme l'isomère β en bain acide en jaune clair. La coloration passe à l'orangé par les alcalis. La paranitraniline diazotée copule avec l'α-anthranolsulfonate de soude et fournit de petits cristaux bruns qui teignent la laine en orangé.

Réduction de l'anthraquinone.

Après avoir constaté que la réduction des deux monosulfoanthraquinones se poursuit, tout en passant par la phase anthrahydroquinonique, jusqu'aux sulfoanthranols, il nous importait de rechercher si l'anthraquinone non substituée présentait, dans cette réaction, réellement une différence essentielle ou seulement graduelle. Cette recherche fut en partie provoquée par l'observation que l'α-sulfoanthraquinone se réduit plus facilement que l'isomère β.

L'action de l'hydrosulfite de soude sur l'anthraquinone en milieu alcalin a été étudiée par M. E. Grandmougin (1). Il obtient comme produit de réduction l'anthrahydroquinone dont la solution alcaline est rouge sang.

Nous avons pu nous rendre compte que la réduction ne s'arrête cependant pas nécessairement à cette phase et qu'elle peut être menée assez facilement plus loin. Il suffit de prendre la précaution d'opérer en présence d'un fort excès d'alcali et en solution assez diluée afin que les produits de réaction demeurent dissous..

On porte à l'ébullition dans un ballon dont le col entrave l'arrivée d'air :

10 gr. d'anthraquinone;
100 cc. soude caustique 35 0/0;
1 litre d'eau.

Et ajoute rapidement, par petites portions, environ 40-50 gr. d'hydrosulfite de soude anhydre. Dès la première addition du réducteur, la liqueur se colore en rouge sang, mais elle passe peu à peu au rouge clair, puis au brun. La réaction est terminée lorsqu'une nouvelle addition d'hydrosulfite ne provoque plus de coloration rouge.

Pour éviter toute cristallisation, on filtre rapidement la liqueur à chaud, eu prenant éventuellement la précaution de changer les filtres trop paresseux. Le filtrat acidulé avec de l'acide chlorhydrique abandonne un précipité jaune franc qui recristallisé de l'alcool est fusible à 162°. Il s'agit de l'anthrone dont nous avons pu séparer 7 gr. à côté de 2 gr. d'anthraquinone qui après recristallisation dans l'acide acétique glacial, présente le P. F. 275°. Le rendement en anthrone dépasse par conséquent les 70 0/0.

L'anthrone a été identifiée par toutes ses réactions caractéristiques. Melangée à celle préparée d'après Liebermann et Gimbel (2), elle ne change pas de P. F. Les solutions ne montrent aucune fluorescence. A froid le corps est insoluble dans l'alcali, mais facilement soluble à chaud avec une coloration jaune. Cette dissolution refroidie et additionnée d'acide sulfurique glacé, forme un précipité d'anthranol jaune qui fond à 120° et dont la solution alcoolique montre une forte fluorescence bleue, etc.

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 3563, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1907 (2), t. **76**, p. 138.
(2) *D. ch. G.*, t. **20**, 1854.

Détermination du poids moléculaire.

Subst., 0gr,1304 ; benzène, 26gr,490; abaissement du point de congélation : $\Delta = 0°,13$, soit p. mol. = 193,1. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O$: 194.

L'hydrosulfite de soude peut réduire par conséquent l'anthraquinone comme les α- et β-sulfoanthraquinones en anthranol, surtout en opérant en milieu fortement alcalin. Les dérivés sulfonés manifestent cependant une tendance particulièrement accentuée à subir cette transformation jusqu'à l'anthranol, et l'isomère α prime à ce point de vue encore l'isomère β.

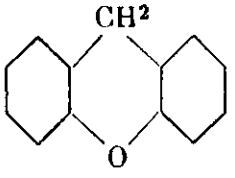
Les résultats d'autres expériences préliminaires, notamment sur les α- et β-chloro-, amino-, et oxy-anthraquinones qui feront l'objet d'une communication ultérieure semblent démontrer que cette réduction de l'anthraquinone et de ses dérivés en anthranols, constitue une réaction d'ordre général.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

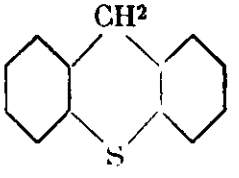
N° 100. — Sur les Thiopyronines, par MM. M. BATTEGAY et P. FRIES.

(22.6.1923.)

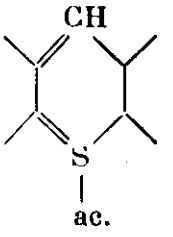
En remplaçant dans le xanthène (I) l'oxygène par du soufre, on en dérive le thioxanthène (II) dont le produit d'oxydation le thioxanthydrol est la base des sels du thioxanthylium caractérisés par le groupement (III) où le soufre est tétravalent.



(I)



(II)



(III)

Ces sels sont les substances-mères de colorants basiques connus sous le nom de thiopyronines. Elles renferment comme groupement chromophore un radical *o*-quinonique.

Les premières thiopyronines furent obtenues par Sandmeyer qui fit réagir du tétraméthyl (tétraéthyl) diaminodiphénylméthane sur une dissolution de soufre dans l'acide sulfurique fumant à 25 0/0 (sesquioxyde de soufre). Cette réaction qui fait l'objet du brevet allemand D. R. P. 65739 fut étudiée par Biehringer et Topaloff et publiée dans le *J. pr. Ch.*, t. 65, p. 449.

Elle a été étendue au diaminodiphénylméthane, à ses homologues et à ses dirivés dialcoylés symétriquement. Elle est décrite dans le brevet allemand D. R. P. 205216 *Friedl.*, t. **9**, p. 459).

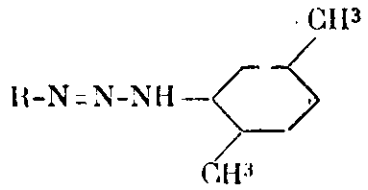
L'auteur du mémoire, Rassow, prétend que les produits de réactions ne constituent plus des thiopyronines simples, mais des thiopyronines polysulfurées, amorphes, possédant toutes les particularités des colorants au soufre, notamment l'insolubilité dans les solvants organiques habituels; ces thiopyronines seraient solubles dans les polysulfures alcalins pour former des cuves applicables dans la teinture du coton. Les nuances varieraient, suivant les dérivés du diphénylméthane employés, du rouge bordeaux au rouge brique. Nous considérions ces assertions, en ce qui concerne la constitution de ces thiopyronines polysulfurées, comme réellement surprenantes.

Aussi avons-nous étudié, systématiquement, tout d'abord une série de d'aminodiphénylméthane dialcoylés symétriquement et établi que les résultats mentionnés dans ce brevet sont sujets à caution. Il nous a été possible, en effet, de préparer les thiopyronines normales correspondantes et nous en donnerons plus tard la description détaillée.

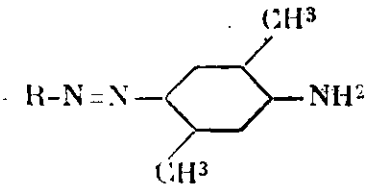
En ce qui concerne la dissolution dans les polysulfures alcalins, nous ne saurions confirmer l'assertion du brevet Rassow. En soumettant à l'action des polysulfures des thiopyronines identifiées, tant celles qui dérivent du diaminodiphénylméthane dialcoylé symétriquement que celle du *p*-diaminodixylylméthane, nous n'avons observé que la précipitation d'un produit brun amorphe. Celui-ci, traité par un acide dilué, semble régénérer la thiopyronine originelle; cela appert du moins des teintures faites avant et après le traitement aux polysulfures.

Par ailleurs, nous étions déjà autorisés à envisager les résultats du brevet mentionné comme douteux, vu l'existence de la thiopyronine la plus simple, où les deux groupes aminogènes sont primaires. Elle dérive du diaminodiphénylméthane que Kehrmann et Löwy, *D. ch. G.*, t. **45**, p. 290, avaient fait réagir sur du sesquioxyde de soufre en protégeant les deux groupes aminogènes par une acétylation. Les résultats se révèlent peu satisfaisants : ces deux auteurs partis de plusieurs centaines de gr. n'ont réussi à isoler que 2 gr. 1/2 de thiopyronine. Dans un travail de thèse, qui jusqu'à présent, à notre connaissance, n'a pas reçu d'autre publicité, Kehrmann et Löwy, dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements ont introduit du diaminoditolylméthane acétylé dans du sesquioxyde de soufre. Mais ils n'ont pu observer que l'apparition

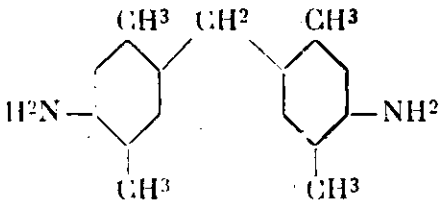
d'une coloration rouge dans la masse de réaction et l'étude fut abandonnée. Enfin, lorsqu'il y a peu de temps, MM. M. Battegay et G. Hugel, dans un travail jusqu'à présent inédit, eurent préparé avec des rendements appréciables des sélénopyronines à groupements aminogènes primaires, nous avons repris les recherches de Kehrmaun et Lowy. Nous avons, de cette façon, voulu nous rendre compte si une modification dans la manière d'opérer ne conduirait pas à des rendements satisfaisants en thiopyronines, dérivées d'amines primaires. Afin d'en faciliter l'exécution nous nous sommes servis pour commencer de la *p*-xylidine. Cette base possède, comme nous savons, la particularité de donner, dans certaines réactions de substitution, des dérivés, où l'hydrogène du noyau en position *p* par rapport à l'amino est immédiatement affecté. Ainsi, dans la copulation de la *p*-xylidine avec les composés diazoïques, on obtient sans pouvoir saisir les dérivés diazoamino :



les composés aminoazoïques :



De même, lors de la condensation avec la formaldéhyde, la *p*-xylidine engendre directement le composé méthanique (1) :



alors que d'autres amines aromatiques primaires agissent par leur atome d'hydrogène du radical amino. L'aniline ou l'*o*-toluidine

(1) D. R. P. 270663, *Friedl.*, t. 9, p. 154; C. 1914 (I) 1040 et D. R. P. 358398, C. 1922 (II) 947.

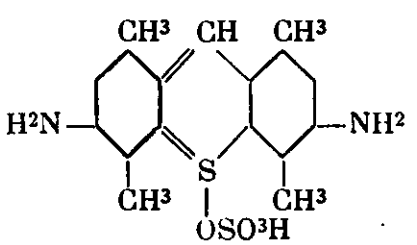
donnent en premier lieu l'anhydroformaldéhyde-amine qu'il faut traiter ensuite par le chlorhydrate de l'amine correspondante. A ce point de vue, la *p*-xylidine présente certainement une similitude frappante avec les amines tertiaires (diméthylaniline).

Nous basant sur ces faits, nous avons dirigé notre premier essai en nous conformant exactement aux indications de Sandmeyer et en employant la base libre. Nous avons bien pu observer la formation d'une coloration rougeâtre, sans toutefois isoler la moindre trace de colorant. A la suite de cet essai négatif, nous sommes revenus à l'acétylation de la base, que nous avons introduite par petites quantités dans du sesquioxyde de soufre en agitant énergiquement et en maintenant la température à 20°. Au bout de deux heures, la masse de réaction brune est versée sur de la glace. Il se dépose un abondant précipité floconneux rouge-brun qui, à côté de beaucoup de soufre, renferme du colorant. Le tout est porté à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement de gaz sulfureux; en même temps s'opère la désacétylation. On laisse refroidir et on filtre. On extrait le colorant à l'acide acétique glacial et on le précipite par une solution de $ZnCl^2$ à 40 0/0. Il se forme de petits cristaux verts qui, repris par l'eau chaude, sont précipités par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Ce mode opératoire se distingue de celui de Kehrmann et Löwy par le fait qu'il exclut tout autre solvant que l'acide sulfurique fumant.

Nous avons pu isoler par ce procédé, sur 40 gr. de base acétylée, déjà 1gr,5 de colorant pur. La dernière difficulté de séparer le soufre du colorant, cause du mauvais rendement, est enfin surmontée en versant la masse de réaction sur très peu de glace, de façon à ce que seul le soufre précipite et que le colorant formé reste en solution dans l'acide sulfurique. En opérant ensuite comme précédemment, la solution abandonne par refroidissement de petites aiguilles verdâtres qu'on filtre, reprend par l'eau et qu'on précipite par quelques gouttes de H^2SO^4 conc.

Le sulfate de la formule :



est soluble dans l'eau, les acides dans l'alcool avec une légère fluorescence jaune. En traitant une solution de sulfate par de l'alcali, il précipite une base brun rouge.

Les rendements en sulfate sont de 10 gr. en partant de 45 gr. de base acétylée.

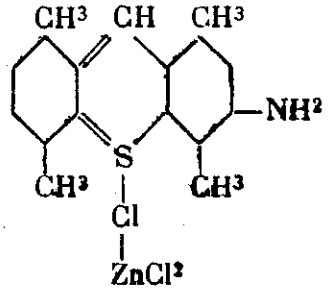
Analyse. — Subst.; 0gr,2412; N, 15cc,5 à 10° et 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 7,34. — Calculé : N 0/0, 7, 37. — Subst.; 0gr,1244; $BaSO^4$: 0gr,1510. — Trouvé : S 0/0, 16,67. — Calculé : S 0/0, 1684.

Diazotation de la thiopyronine :

Le sulfate de la thiopyronine possédant deux groupes aminogènes primaires, la diazotation peut être dirigée soit pour obtenir le monodiazoïque qui en solution est bleu indigo, soit le bisdiazoïque qui apparaît jaune vert. Il n'est pas exclu que le bisdiazoïque soit jaune du fait de la disparition de tout groupement auxochrome.

La coloration jaune-vert observée serait alors à attribuer à la présence d'un peu de monodiazo de la thiopyronine qui accompagne en si petite quantité l'apothiopyronine que ces traces n'ont pas eu d'influence sur le dosage d'azote.

Le monodiazoïque bleu ressemble au monodiazoïque de la safranine également bleu. Il copule comme celui-ci avec les phénols et les naphtols et fournit, par exemple, avec le β-naphtol un colorant bleu très peu soluble teignant le coton tanné. Pour identifier le monodiazoïque, nous avons préparé l'*apothiopyronine* en chauffant le diazoïque avec de l'alcool.



0gr,760 (2 mol.) de thiopyronine sont dissous dans l'ac. sulfurique conc. puis versés sur la glace. La thiopyronine précipitée, très finement divisée, est traitée par 0gr,140 de $NaNO^2$ dans 20 cc. H^2O. La masse de réaction qui se colore en bleu indigo, est traitée par 100 cc. d'alcool et portée au bain-marie. La solution vire au rouge-brique. On distille l'alcool et on précipite le colorant par $ZnCl^2$ 40 0/0. L'apothiopyronine est soluble dans

l'alcool, dans les acides avec une coloration rouge orangé. Elle ne présente aucune fluorescence et correspond à la formule. (Voir le schéma ci-dessus.)

Rendements 0gr,6.

Analyse. — Subst.; 0gr,4108; N : 11cc,8 à 17° et 739 mm. — Trouvé : N 0/0, 3,29. — Calculé : N 0/0, 3,19.

N° 101. — Les sélénopyronines, par MM. M. BATTEGAY et G. HUGEL.

(22.6.1923.)

Dans des communications précédentes, nous avons étudié l'action du sélénite de sodium en milieu d'oléum à 25 0/0 sur le tétraméthyldiaminodiphénylméthane (*Bull.* (4), t. **27**, p. 557; 1920). Elle conduit à la 3.6-tétraméthyldiaminosélénopyronine.

En la prenant comme point de départ, sa constitution a pu être confirmée par la synthèse d'une xanthone : la 3.6-tétraméthyldiaminosélénoxanthone (*Bull.* (4), t. **31**, p. 440; 1922).

Depuis nous avons étendu systématiquement l'étude de l'introduction du sélénium sur un grand nombre de dérivés du diphénylméthane.

Une série de sélénopyronines ont été obtenues, ce qui nous permet de jeter une vue d'ensemble sur les propriétés de cette nouvelle classe de matières colorantes. En plus, de cette étude se dessinent quelques règles générales qui succinctement résument les facteurs dont dépend la réaction de la formation de sélénopyronines.

Celle-ci est conditionnée par deux règles qui définissent exactement les propriétés nécessaires et suffisantes de la molécule du diphénylméthane pour pouvoir servir à l'obtention d'une sélénopyronine :

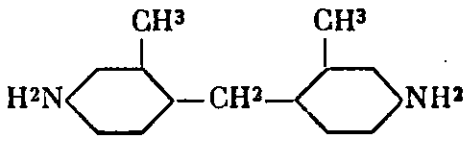
1° Le diphénylméthane doit donner, par oxydation en milieu acétique par le peroxyde de plomb, une réaction colorée (hydrol, coloration rouge à bleu).

2° L'orientation dans les deux noyaux benzéniques du diphénylméthane en milieu d'oléum doit diriger le nouveau substituant en ortho du pont méthanique.

La première de ces conditions demande l'oxydation facile du méthane. Elle n'est pas à interpréter dans ce sens qu'il y a d'abord oxydation en hydrol et que c'est ensuite l'hydrol qui

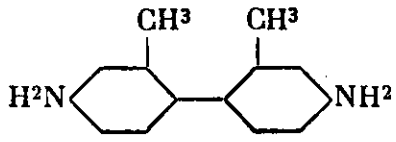
réagit. Nous avons déjà rendu attentif dans notre première communication que l'hydrol ne réagit pas. Il faut y voir d'abord l'expression d'une plus grande réactivité de la molécule et puis la nécessité qu'il y ait toujours 2 groupes aminés en para du pont méthanique, condition qui est contenue également dans la règle n° 2.

Cependant les deux règles ne disent pas exactement la même chose. Le cas du dimétatolylméthane en est un exemple typique :



On sait p. ex. que, dans l'aniline, les nouveaux substituants sont dirigés en ortho et para par rapport au groupe amino. En travaillant, par contre, en présence d'un fort excès d'acide sulfurique concentré, le groupe amino étant transformé en groupe ammonium, l'orientation a lieu de préférence en méta.

L'orthoxylidine-1.3.4, qui se rapproche dans sa constitution le plus du dimétatolylméthane en question, dirige en milieu fortement sulfurique — du moins partiellement — également en méta par rapport au groupe amino. Si donc ce méthane remplit la condition 2 il n'en est pas de même pour 1. La molécule ne se laisse pas oxyder, exception vraiment curieuse qui trouve son analogue dans la métatolidine, qui est également réfractaire aux agents oxydants. (Schlenk, *Ann. Chem.*, t. **368**, p. 274) :

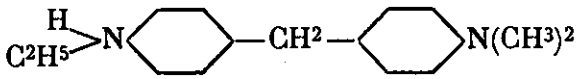


La première règle n'étant pas observée, le dimétatolylméthane ne forme pas de sélénopyronine.

La deuxième règle indique plus spécialement les radicaux qui, par leur introduction, exercent une influence suffisamment puissante pour déranger l'action du groupe ammonium en la position para du pont. Tels sont les groupes nitro et amino. Quelle que soit la position qu'ils occupent (dinitro en ortho ou méta, diamino eu ortho ou méta du pont), jamais la réaction ne marche dans le sens désiré, soit qu'il n'y a pas de réaction du tout, ou qu'elle soit telle-

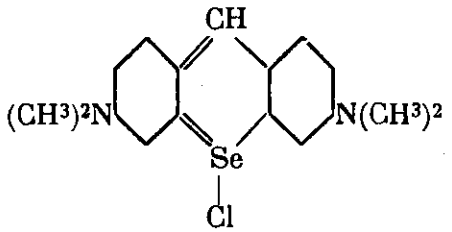
ment compliquée qu'elle ne permet pas d'identifier les produits obtenus.

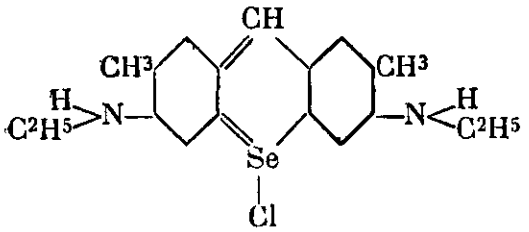
L'application de ces deux règles à l'étude de dérivés non symétriques qui ont donc deux noyaux benzéniques différemment substitués présente un intérêt particulier. Elle confirme qu'il y a formation de sélénopyronine quand les substitutions dans les deux noyaux répondent aux conditions susmentionnées. Exemple :

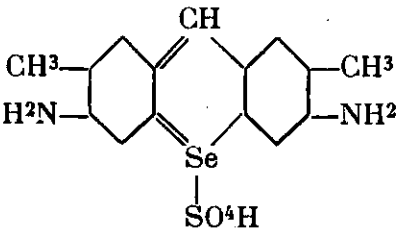


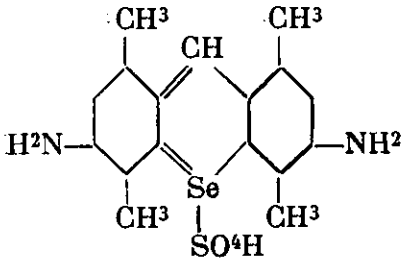
Dans le cas où un seul des deux noyaux est constitué conformément aux deux règles cela ne suffit pas pour obtenir une sélénopyronine.

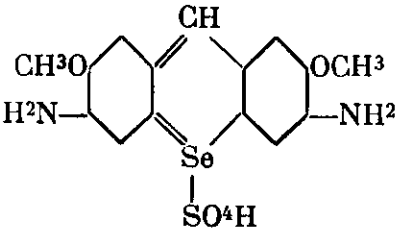
Les possibilités de variation pour les sélénopyronines sont donc relativement restreintes. Nous avons préparé les représentants suivants dont nous donnerons plus tard la description détaillée :

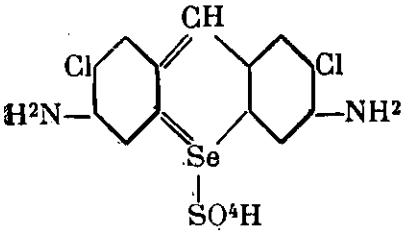


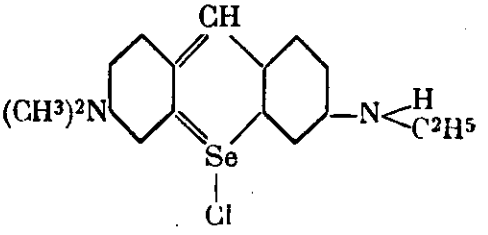












On y remarquera surtout les dérivés avec groupes aminogènes primaires qui seuls d'après Ehrlich, possèdent des vertus thérapeutiques.

N° 102.—La synthèse de l'éther méthylique de l'acide β-méthylamino-propène-α-carbonique, CH^3-C(NH-CH^3)=CH-$COOCH^3$; par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

(5.6.1923.)

En mélangeant 58 gr. de l'éther méthylique de l'acide acétylacétique avec 50 gr. de méthylamine aqueuse à 33 0/0, on obtient au premier moment une solution homogène; dans la suite cette solution s'échauffe et devient trouble par formation d'un précipité huileux. Après refroidissement et agitation vigoureuse, on constate une formation de cristaux dans ce précipité huileux qui, à son tour, ne tarde pas à cristalliser entièrement. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'eau et séchés. Le produit brut pèse 56 gr., le rendement en éther est donc de 82,92 0/0.

Ces cristaux sont très solubles dans le benzène froid, encore plus solubles dans le benzène chaud, ainsi que dans l'alcool. L'eau chaude fond les cristaux avant de les dissoudre. La substance, dissoute dans tous ces dissolvants, ne recristallise pas; elle est peu soluble dans l'éther de pétrole à froid, mais bien soluble à chaud. La substance, recristallisée deux fois dans l'éther de pétrole, fond à 60°,5.

Analyses. — Subst., 0gr,4080; CO^2, 0gr,8247; H^2O, 0gr,3268. — Subst., 0gr,3331; CO^2, 0gr,6829; H^2O, 0gr,2696. — Subst., 0gr,4120; CO^2, 0gr,8404; H^2O, 0gr,3300. — Calculé pour $C^6H^{11}O^2N$: C 0/0, 55,78; H 0/0, 8,59. — Trouvé : C 0/0, 55,13, 55,91, 55,74; H 0/0, 8,90, 8,99, 8,90.

La substance, agitée dans l'eau en présence d'acide rosolique, prend une teinte rose qui disparait quand on verse dans le liquide quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, mais au bout de quelque temps la coloration réapparaît de nouveau. Cette propriété nous permet de doser l'éther méthylique de l'acide β-méthyl-amino-propène-α-carbonique employé. Les résultats sont assez exacts. Le titre de SO^4H^2, pris pour le titrage, est égal à 0,004945.

Titrage. — Subst., 0gr,5878; SO^4H^2, 44 cc. — Subst., 0gr,4747; SO^4H^2, 32cc,2. — Subst., 0gr,2276; SO^4H^2, 17cc,4. — Calculé : SO^4H^2, 0gr,2233, 0gr,1803, 0gr,086461. — Employé : SO^4H^2, 0gr,2176, 0gr,1790, 0gr,08604.

L'hydrolyse de la substance, même en présence de SO^4H^2, s'effectue plus ou moins lentement. On ne peut pas accélérer cette hydrolyse en chauffant la substance avec SO^4H^2 aqueux, sans diminuer l'exactitude des résultats, parce que dans ces conditions une partie de CH^3NH^2 qui se forme par hydrolyse de la substance se volatilise.

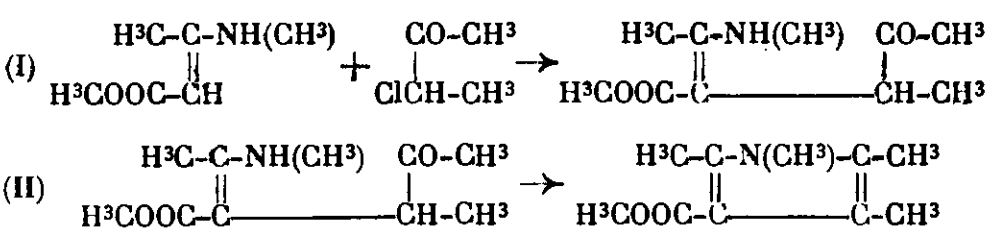
On obtient des résultats de titrage satisfaisants, quand on abandonne la solution de la substance dans SO^4H^2 pendant un temps plus ou moins long (près de 24 heures). Titre de SO^4H^2 égal à 0,004945.

Titrage. — Subst., 0gr,2391, 0gr,1994, 0gr,1887; SO^4H^2, 18,28, 15,2, 14,5; correspond en subst., 0gr,2379, 0gr,1978, 0gr,1887.

N° 103. — Les synthèses des éthers méthylique et éthylique de l'acide tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-4-monocarbonique; par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

(5.6.1923.)

Nous avons essayé de préparer l'éther éthylique de l'acide tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-4-monocarbonique, en partant de l'éther méthylique de l'acide-β-méthylamino-propène-α-carbonique suivant le schéma (1) :



Pour ce but nous n'avions pas besoin de la synthèse préliminaire de la dernière substance, vu sa formation facile. Nous avons chauffé pendant quelques heures dans un ballon bouché hermétiquement un mélange de 14 gr. de l'éther méthylique de l'acide acétylacétique avec 12 gr. de méthyl-α-chloréthyl-cétone et 10gr,5 de méthylamine aq. à 33 0/0 au bain-marie. La réaction terminée, le liquide présentait deux couches : la couche supérieure huileuse, presque noire et la couche inférieure, aqueuse, colorée en rouge.

(1) HANTZSCH, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 1474; KORSCHUN, *Atti d. Linc.* (5), 1905, t. 14, p. 1, 392.

A part cela, au fond du ballon, nous avons trouvé un peu de cristaux mal définis. La substance a été soumise à la distillation avec la vapeur d'eau.

Les premières parties entraînées sont huileuses, ayant une odeur de cétone, les parties suivantes distillées sont cristallines. Nous avons interrompu la distillation après avoir fait passer un peu de cristaux dans la partie distillée. Ces cristaux purifiés (cristallisation dans la ligroïne) sont identiques avec l'éther méthylique de l'acide méthylamino-propène-carbonique. La masse, restée dans le ballon, a été versée toute chaude dans un verre. Après refroidissement la substance présentait des cristaux, imbibés d'une masse huileuse. Les cristaux ont été purifiés par double cristallisation dans la ligroïne, F. 101°.

Analyse. — D'après l'analyse, N 0/0 7,74. — Calculé, N 0/0 7,70.

Le rendement du produit purifié était trop faible, c'est à peine si nous avions assez de substance pour l'analyse. Nous avons essayé de modifier les procédés synthétiques, mais dans les cas les plus favorables nous n'obtenions jamais plus de 4 gr. de l'éther, en partant de 20 gr. de l'éther méthylique de l'acide acétylacétique.

Il en résulte que le remplacement de NH^3 par NH^2CH^3 rend la synthèse des dérivés du pyrrol par la méthode de Hantzsch, peu recommandable.

Nous avons préparé l'éther éthylique de l'acide tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-4-monocarbonique en traitant 39 gr. de l'éther diacéto-butyrique (1) avec NH^2CH^3 à 33 0/0 en excès. Le mélange fortement agité s'échauffe et devient presque transparent, mais un peu plus tard il se forme un dépôt huileux; la réaction terminée, le mélange est abandonné pendant quelques heures, et le dépôt huileux cristallise.

Le rendement de la substance cristalline filtrée sous pression, lavée et séchée dans le vide sur P^2O^5 est de 16 gr. Une partie de la substance a été distillée dans le vide après cristallisation dans l'alcool dilué.

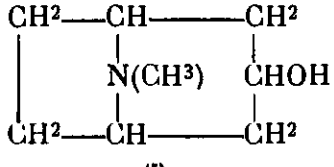
Analyse. — Subst., 0gr,3142; CO^2, 0gr,7776; H^2O, 0gr,2470. — Subst., 0gr,2921; CO^2, 0gr,6223; H^2O, 0gr,2299. — Subst., 0gr,4476; N 29 cc. à 17° sous 733 mm. — Trouvé : C 0/0, 67,50, 67,44; H 0/0, 8,73, 8,74; N 0/0, 7,36. — Calculé : C 0/0, 67,64; H 0/0, 8,78; N 0/0, 7,19.

(1) *Gazz. chim.*, 1911, t. 41, p. 1.

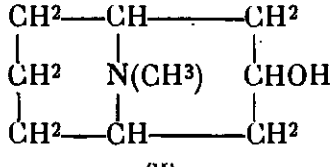
N° 104. — Sur quelques bases, du type de la tropacocaïne, dérivées de la pseudopelletiérine; par M. Georges TANRET.

(23.6.1923.)

On sait que la pseudopelletiérine, l'un des alcaloïdes de l'écorce de grenadier, est l'homologue supérieur d'une autre base cétonique : la tropinone. Les alcools aminés correspondants, obtenus par réduction de la fonction cétone, sont bien connus : c'est, d'une part, la tropine, existant sous ses deux formes stéréochimiques : tropine et ψ-tropine (I), c'est d'autre part la *n*-méthylgranatoline (II) :



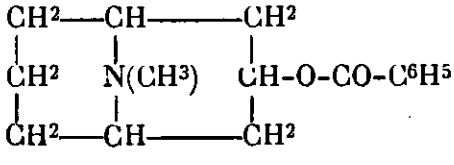
(I).



(II).

La tropine et surtout la ψ-tropine fournissant par éthérification au moyen de l'acide benzoïque des composés possédant une anesthésie marquée, (l'un d'eux, la benzoyl-ψ-tropine, n'étant autre que la tropacocaïne de la coca de Java), il pouvait sembler intéressant de préparer les dérivés correspondants du groupe de la pseudopelletiérine et de rechercher si, par analogie, on ne retrouverait pas chez ces derniers les propriétés anesthésiques du groupe précédent. On pouvait se croire encouragé dans une telle recherche en se souvenant que Werner (1918) a constaté le pouvoir mydriatique des éthers tropique et phénylglycolique de la méthylgranatoline, éthers qui se trouvent justement être les homologues nucléaires de l'atropine et de l'homatropine.

Benzoyl-méthyl-granatoline.



Le point de départ de la préparation est la *n*-méthylgranatoline que l'on obtient, avec des rendements quantitatifs, en réduisant la pseudopelletiérine par le sodium et l'alcool absolu (1).

(1) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2740.

La benzoylation de cette base par la méthode de Baumann ne donna à Ciamician et Silber que des résultats fort médiocres, et ils obtinrent péniblement un liquide huileux sans caractère de pureté, dont ils ne préparèrent aucun dérivé et dont ils ne purent analyser que le chloroplatinate brut. Elle ne se produit pas sous l'action de l'anhydride benzoïque : elle est au contraire fort facile si l'on emploie le chlorure de benzoyle en solution benzénique. Cependant si l'on opère à froid (1 partie base pour 2 parties $C^6H^5.COCl$, chacun dissous dans deux fois son poids de benzine), on constate bien un vif échauffement, mais le corps qui se précipite n'est presque uniquement que le chlorhydrate de méthylgranatoline lui-même, ainsi obtenu quantitativement, et qu'on peut identifier par sa teneur en chlore (Cl trouvé 17,78 : calculé 18,53), par les différents caractères de la base qui s'en laisse extraire à l'état cristallisé : les cristaux de ce chlorhydrate, stables à l'air (Ciamician et Silber les avaient signalés comme déliquescents), fondent à 246-248°. C'est du reste une réaction semblable qui se passe lorsque, à froid et en solution benzénique, on met en contact la pseudopelletiérine avec du chlorure de benzoyle soigneusement redistillé : il y a formation quantitative de chlorhydrate de pseudopelletiérine, fondant à 280-285°, avec une teneur en chlore de 18.55 (calculé 18.73) (1).

Si l'on veut arriver à la benzoylation de la base primitive, il est nécessaire de chauffer une heure au B.-M. bouillant, en matras scellé, la solution benzénique de $C^6H^5.COCl$ et de méthylgranatoline : et encore le produit final reste-t-il le plus souvent souillé d'une très petite quantité du chlorhydrate de cette dernière (Cl 12.41 à 12.48 au lieu de 12.01 théorique). Après lavage à la benzine on reprend ce produit brut par son poids d'alcool absolu bouillant : le chlorhydrate de benzoyl-méthyl-granatoline se dépose pur par refroidissement [1 gr. chlorhydrate a donné $0^{gr},484$ et $0^{gr},486$ AgCl : d'où Cl 11,97 et 12,02 ; calculé 12.01]. Beaux cristaux solubles à 16° dans 1 fois et demie leur poids d'eau, dans $6^{p},6$ d'alcool à 99°,4 : en tube effilé fermé (2) ils fondent à 264-266°. Leur solution, neutre au tournesol, est stable à 100° : elle précipite par les alcalis, par CO^3Na^2, mais non par CO^3NaH.

(1) La production, à froid, de ces chlorhydrates dérive d'un mécanisme quelque peu obscur. On n'a pas trouvé trace, dans les liqueurs résiduelles, de benzophénone qui se serait formée dans l'hypothèse d'une réaction secondaire de $C^6H^5.COCl$ sur C^6H^6, avec mise en liberté d'HCl.

(2) Tous les points de fusion de ce travail ont été pris en tube effilé fermé, au bain de paraffine.

La benzoyl-méthylgranatoline, préparée par décomposition du chlorhydrate par NaOH et épuisement chloroformique, est une huile presque incolore, insoluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques, distillant sans décomposition à 230° sous 24 mm.Hg. Titré au nitrophénol, 1 gr. a saturé 0gr,186 SO^4H^2 : calculé 0,189. Son iodométhylate, à peine soluble dans l'eau, cristallise de l'éther acétique en paillettes nacrées ne fondant qu'au delà de 300° : 1 gr. a donné 0gr,582 AgI, d'où 1:31,45; calculé 31,67.

Les sels de la base s'obtiennent en neutralisant celle-ci, préalablement dissoute dans l'alcool, par la quantité théorique d'acide : ils cristallisent par évaporation. On les purifie en les reprenant par l'acétone légèrement aqueuse. Le sulfate cristallise avec $3H^2O$ (perte à 100° : 8,9; calculé 8.06); déshydraté il fond à 181-183°. Le nitrate fond à 227-230°. Le bromhydrate fond à 262-264° : assez peu soluble, il se dissout à 18° dans 20 p. d'eau. L'iodhydrate est remarquable par sa très faible solubilité : c'est ainsi qu'une goutte d'une solution de KI à 2 pour 1.000 donne encore, par frottis sur lame de verre, un précipité cristallin lorsqu'on y dissout un cristal du chlorhydrate de la base. Le picrate fond à 210-212°.

Si l'on se souvient que la tropinone réduite par Na et l'alcool absolu donne la pseudotropine, on voit que la base étudiée correspond chimiquement à la benzoyl-ψ-tropine, et n'est autre qu'une homotropacocaïne. (La tropacocaïne est cristallisée et fond à 48° : son chlorhydrate fond à 269-271°; son bromhydrate est peu soluble.)

Les propriétés physiologiques de cette homotropacocaïne rappellent celles de la tropacocaïne elle-même. Elle est anesthésique : en recherchant le seuil de la sensation d'engourdissement produite sur la langue par des solutions à titre croissant (de telles mesures ne doivent pas préjudicier de l'anesthésie profonde par injection) on trouve que le nouveau chlorhydrate est à peu près une fois moins actif que le chlorhydrate de cocaïne, mais sensiblement davantage que le chlorhydrate de tropacocaïne (moitié plus environ), l'activité des trois bases pouvant être approximativement traduite par les rapports 1, 1/2, 1/3. L'instillation de solutions à 2 ou 3 0/0 amène l'anesthésie du globe oculaire, précédée d'une courte sensation de brûlure, et s'accompagnant d'un peu d'hyperhémie de la cornée et de la conjonctive. Elle n'est pas mydriatique.

Si on l'injecte à dose toxique au cobaye ou à la souris, on

assiste, après une période latente de cinq à dix minutes, à des phénomènes d'excitation se traduisant par du tremblement, puis par une série presque ininterrompue de convulsions, d'abord cloniques, puis surtout toniques, pouvant finalement amener la mort par inhibition des centres, paralysie et asphyxie, le cœur survivant toujours au dernier mouvement respiratoire : si l'on n'atteint pas la dose mortelle, l'animal se rétablit rapidement, sans suites tardives. La base étudiée rappelle donc, par ses symptômes d'intoxication, les alcaloïdes de la coca, et les autres anesthésiques locaux en général; elle s'écarte néanmoins de la cocaïne sur un certain nombre de points, qui lui sont communs avec la tropacocaïne; outre qu'à dose faible il n'y a pas de mydriase et qu'il n'y a pas non plus cette vaso-constriction cocaïnique si marquée, à dose forte les convulsions et l'opistothonos du cobaye sont moins intenses, la souris n'a pas la course et les bonds désordonnés de la cocaïne, et d'autre part il y a (comme aussi pour la stovaïne) une baisse constante de la température centrale, la cocaïne étant au contraire, on le sait, un poison strychnisant et fébrigène. C'est ainsi que chez le cobaye on peut voir, pour des doses mortelles, la température tomber de dix degrés en 2 heures et que, pour une dose quelconque, on peut presque à coup sûr prévoir l'issue des accidents selon que le thermomètre descend ou non ou-dessous de 35°, la température initiale de l'animal étant de 38°,5.

Les déterminations des doses mortelles par kilog. d'animal ont été résumées dans le tableau ci-dessous (souris de 18 à 23 gr. ; cobayes de 500 à 650 gr.; injection sous-cutanée) :

	Dose mortelle par kilogr. d'animal.	
	Cobaye.	Souris.
Chlorhydrate de cocaïne.....	0gr,07	0gr,13 à 0gr,14
— benzoyl-méthyl-granatoline.....	0gr,14 à 0gr,15	0gr,17 à 0gr,18
— tropacocaïne.....	0gr,20 à 0gr,21	0gr,62 à 0gr,64
— méthyl-granatoline..	»	0gr,18
— pseudopelletiérine...	0gr,23 à 0gr,24	0gr,20

On voit que si la cocaïne est la plus toxique des bases de cette série, la benzoyl-méthyl-granatoline l'est sensiblement moins,

davantage cependant que la tropacocaïne. On peut évaluer le rapport de ces toxicités respectives à 1, 1/2 et 1/3 chez le cobaye; à 1, 3/4 et 1/5 chez la souris. La toxicité suit une décroissance du même ordre que celle du pouvoir anesthésique.

On notera en passant que le pouvoir toxique de la méthylgranatoline et de la pseudopelletiérine est inférieur à celui du dérivé benzoylé : ces deux dernières bases ont un caractère convulsivant beaucoup moins marqué que l'homotropacocaïne.

Cinnamyl-méthyl-granatoline.

$$CH^3\text{-}N{<}C^7H^{12}{>}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5$$

Le chlorhydrate s'obtient en combinant 1 mol. de méthylgranatoline, dissoute dans 3 fois son poids de benzine, avec 1 mol. de chlorure de cinnamyle (employé 1 mol. 1/2) également dissoute dans la benzine : il y a échauffement et trouble; on complète la réaction en portant 20 minutes au B.-M. bouillant en matras scellé. On fait recristalliser le chlorhydrate brut dans l'alcool absolu, où il est assez abondamment soluble à chaud et très peu à froid. P. F : 268°-270°. 1 gr. a donné 0gr,442 AgCl; d'où Cl 10,93 : calculé 11.04.

La base, préparée à partir du chlorhydrate par décomposition à la soude et extraction au chloroforme, cristallise facilement de l'éther de pétrole. Elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques. P. F : 62-63°.

Le nitrate cristallise en aiguilles fondant à 192-194°, très peu solubles dans l'eau froide (1 p. pour 195 p. d'eau à 14°). L'iodhydrate est encore moins soluble (1 p. pour 240 p. d'eau).

Les dérivés cinnamylés sont un peu moins anesthésiques que les dérivés benzoylés; ils sont, par contre, plus toxiques (dose mortelle du chlorhydrate pour la souris : 0gr,11 à 0gr,12 par kilog. d'animal).

p-Nitro-benzoyl-méthyl-granatoline.

$$CH^3\text{-}N{<}C^7H^{12}{>}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}NO^2$$

On prépare le chlorhydrate en faisant réagir molécules égales de méthylgranatoline et de chlorure de *p*-nitrobenzoyle, en solu-

tion benzénique : la réaction est complétée par chauffage de 20 minutes au B.-M. bouillant. On lave à la benzine et fait recristalliser dans l'eau bouillante. Cristaux blancs, se décomposant sans fondre vers 280°, très solubles dans l'eau chaude et peu à froid (1 p. pour 46 p. eau à 15°), de saveur amère, puis fraîche. Cl trouvé 10.39 : calculé 10.42.

La base, obtenue en additionnant de NaOH une solution tiède de chlorhydrate à 1/30 et reprenant immédiatement le précipité caséeux par $CHCl^3$, cristallise facilement par évaporation de sa solution chloroformique. Elle est presque insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole : soluble dans 10 p. environ d'alcool absolu chaud, elle y est très peu soluble à froid et s'en dépose en aiguilles jaune pâle, fondant à 149-150°.

Le nitrate fond à 232-234°.

p-Amino-benzoyl-méthyl-granatoline.

$$CH^3\text{-}N{<}C^7H^{12}{>}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2$$

La réduction du dérivé précédent n'a pas été sans présenter d'assez grandes difficultés : en effet la très faible solubilité du chlorhydrate n'a pas permis la réduction classique par Sn et HCl, le chlorhydrate restant inattaqué. On a aussi échoué quand, mettant à profit la solubilité relativement assez forte du sulfate de *p*-nitro dans SO^4H^2 à 50 0/0 (1 pour 12 environ), on a essayé la réduction par la limaille de fer et SO^4H^2. Même échec encore quand on a fait réagir l'amalgame d'aluminium sur la base dissoute dans un mélange d'éther et de chloroforme, ou d'alcool et de chloroforme ; d'autre part, la réduction par Na et l'alcool absolu n'a conduit qu'à régénérer la méthylgranatoline.

On est arrivé au résultat cherché en opérant la réduction de la base nitrée par l'acide acétique et la limaille de fer. A cet effet on dissout 5 gr. de base nitrée dans $3^{cc},5$ d'acide acétique cristallisable et étend d'eau à 10 cc. ; on attaque d'autre part 8 gr. de limaille de fer porphyrisée par 35 cc. eau et $1^{cc},5$ acide acétique à la température de 40° ; puis en une demi-heure, goutte à goutte, on y verse la solution précédente, sans dépasser 40 à 45°. On laisse la réaction se compléter pendant deux heures, puis on dilue avec de l'acide acétique à 1/10, filtre pour séparer le fer inattaqué et fait bouillir longuement la solution. On sépare l'oxyde de fer de

l'acétate décomposé et ajoute KOH à réaction alcaline : le précipité qui se forme, mélange d'hydrate ferreux et de la base aminée elle-même, est lavé, desséché au B.-M. et épuisé par $CHCl^3$. Distillé à petit volume, le chloroforme abandonne l'amine : la base nitrée qui a pu échapper à la réaction reste dans les eaux-mères chloroformiques. Par reprise à l'alcool absolu bouillant on obtient des cristaux blancs, fondant à 194-196°, presque insolubles dans l'eau, l'alcool froid ou l'éther de pétrole. Rendement : 3 gr. environ. N trouvé 10,32 et 10,35; calculé 10,22 [$P = 0^{gr},300$; N sur eau 26 cc.; $H = 769$; $t = 14°$; $P = 0^{gr},304$; $N = 26^{cc},8$; $H = 756$; $t = 13°$].

Le chlorhydrate s'obtient en dissolvant la base dans l'alcool absolu chaud, ajoutant HCl calculé à neutralisation et faisant bouillir quelques minutes. Il se dépose en aiguilles prismatiques peu solubles dans l'alcool, que l'eau dissout abondamment à chaud, mais assez peu à froid (1 p. pour 35 p. eau à 15°). Il ne fond ni ne brunit à 290°. Si dans cette préparation on ajoute HCl sans faire bouillir, le corps qui cristallise est non pas le chlorhydrate cherché, mais la base aminée elle-même ou plutôt un polymère de celle-ci, ne contenant Cl ni à l'état libre, ni à l'état dissimulé; il est devenu à peu près insoluble dans l'alcool bouillant et son point de fusion est monté à 270°. Peut-être s'en forme-t-il un peu, même à chaud, dans la réaction précédente, car la teneur en chlore du chlorhydrate de *p*-amino-benzoyl-méthylgranatoline n'a jamais dépassé 11,06 au lieu de 11,43 (théorique).

Le nitrate, peu soluble, fond à 262-264°.

L'anesthésie produite sur la langue par le chlorhydrate de la base aminée est tardive et notablement plus faible que celle des dérivés précédents.

Il eût été intéressant, par la méthode de Grignard, de passer de la pseudo-pelletiérine à un alcool tertiaire substitué dont on aurait préparé et étudié les dérivés; mais les organo-magnésiens ont laissé l'alcaloïde inattaqué. Il eût surtout été désirable de répéter les recherches précédentes sur l'isomère stéréochimique de la méthyl-granatoline que laisse prévoir la théorie, isomère que Werner a désigné sous le nom d'iso-méthyl-granatoline (1). Comme cet auteur, en suivant une marche semblable à celle que

(1) L. Werner, *Am. chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 669.

Willstätter a employée pour obtenir la tropine à partir de la tropinone, j'ai fait réagir l'acide iodhydrique fumant (D = 2) sur la pseudopelletiérine, à la température de la glace fondante; mais quelles que fussent les précautions employées, et en dépit des modes opératoires variés mis en œuvre entre + 5° et — 8°, avec ou sans agent de catalyse, je n'ai jamais obtenu que l'iodhydrate de pseudopelletiérine, quantitativement et sans trace d'autre corps. Il a donc été impossible de juger quel degré d'anesthésie peut donner cette iso-méthyl-granatoline, et si l'on doit retrouver entre les deux stéréoisomères les différences de pouvoir anesthésique qui existeraient entre la benzoyl-pseudotropine (tropacocaïne) et la benzoyltropine, cette dernière, a-t-on dit, en étant sensiblement dépourvue (1). On rappellera, pour mémoire, que les corps décrits par Werner comme obtenus à partir de son iso-méthyl-granatoline et de l'acide tropique (ou de l'acide phénylglycolique) ne possédaient, de leur côté, aucune action mydriatique.

Quoi qu'il en soit, on voit que l'écorce de grenadier est capable, par la pseudopelletiérine, de donner des anesthésiques locaux intéressants. Si, à certains égards, et bien que le champ reste ouvert à l'expérimentation, ceux-ci peuvent sembler inférieurs aux corps obtenus depuis une vingtaine d'années à partir des amino-alcools de synthèse, ils montrent du moins que le double noyau pipéridinique en C^9 de la pseudopelletiérine conduit à des dérivés plus anesthésiques (mais plus toxiques) que le noyau pipéridino-pyrrolidinique en C^8 de la tropinone (2). Ainsi se trouve établi un nouvel exemple de la différenciation marquée qui peut exister au point de vue physiologique entre les homologues nucléaires d'une même série, pourtant si voisins au point de vue chimique.

(1) C'est Fränkel (*Die Arzneimittel-Synthèse*, 1912), qui — contrairement aux premières observations de Filehne (1837) — crut devoir n'attribuer à la benzoyltropine qu'une faible action anesthésique, bien inférieure à celle de la benzoyl-ψ-tropine. Cette assertion, reproduite par la plupart des ouvrages classiques, a récemment été réfutée par Morgenroth qui, employant des sels bien purs et comparant l'action produite sur la cornée des deux yeux d'un même animal, a reconnu à ces deux éthers un égal pouvoir anesthésique (*Ber. pharm. deuts. Ges.*, 1919, t. **29**, p. 249).

(2) Dans un ordre d'idées un peu semblable, et au cours d'une étude sur les éthers benzoïques et tropiques d'un certain nombre d'alcoylamines dérivées de la pyrrolidine ou de la pipéridine, Braun, Braundorf et Räth notèrent que dans le cas d'un noyau pipéridinique l'action anesthésique, mydriatique ou cardiaque est plus marquée que dans celui d'un noyau pyrrolidinique (*D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1669).

N° 105. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (XI). Quelques hypothèses sur la constitution de l'ésérine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(23.6.1923.)

Dans nos travaux précédents sur les alcaloïdes de la fève de Calabar, nous nous bornions à exprimer les résultats de nos expériences à l'aide d'équations, où seules étaient mis en évidence les fonctions ou les groupes intéressés. Nous nous sommes soigneusement abstenus de toute formule développée de l'ésérine, ne nous étant pas cru autorisés à forger des hypothèses sur la base des quelques données que nous possédions alors, pas plus qu'à les rapporter aux formules proposées par Salway ou par Straus, dont aucune ne nous paraissait compatible avec l'expérience.

Maintenant, cependant, que les faisceaux de connaissances accumulées sur ce sujet se sont considérablement accrus, le besoin se fait vivement sentir de les coordonner, de les confronter et de les synthétiser pour ainsi dire en une formule concrète. Nous n'avons certes pas la prétention d'apporter ici une solution définitive au problème de la constitution de l'ésérine, car nombreuses sont encore les obscurités qui subsistent. Mais, en groupant toutes les connaissances acquises d'une façon indiscutable par les résultats de nos expériences, nous verrons qu'elles limitent considérablement le champ des possibilités théoriques; nous serons ainsi amenés à quelques formules seulement, qui nous paraissent mieux cadrer avec l'état actuel de nos présomptions. Nous nous en servirons, quitte à les modifier plus tard si un fait nouveau venait à les infirmer.

Passons tout d'abord en revue les fonctions et les groupements déjà décelés dans l'ésérine et ses dérivés :

1° En premier lieu la fonction phénolique de l'éséroline, liée dans l'ésérine à un méthyluréthane (1) :

$$E\text{-}O\text{-}CO\text{-}NHCH^3 \quad (E\text{-}OH = \text{éséroline})$$

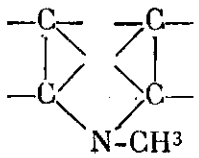
2° L'azote basique, tertiaire et méthylé, faisant partie d'un cycle fermé (2) :

$$R > N\text{-}CH^3$$

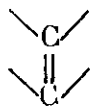
(1) Voir nos notes I, *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 235, et IV, *ibid.*. t. 19, p. 27.

(2) Voir notre note VII, *Bull.*, t. 23, p. 335.

3° Le deuxième azote, pyrrolique, de l'éséroline, qui se révèle indiscutablement dans l'éthésérolène, également tertiaire et méthylé (1) :



4° La présence dans l'éséroline (et dans tous ses dérivés) d'une double liaison facilement hydrogénable par Zn et HCl, et non attaquable par l'amalgame de Na ou Na et l'alcool bouillant (2) :



5° L'existence dans la molécule de notre alcaloïde et dans tous ses produits dégradés d'au moins un C asymétrique, ainsi que l'indique le pouvoir rotatoire de tous nos composés, y compris notre dérivé partiellement désazoté, l'éthésérolène.

De ces cinq données nous pouvons déjà déduire l'existence de trois noyaux :

1° *Un noyau benzénique*; le caractère phénolique incontestable de l'éséroline, et la résistance de cette fonction phénol, aussi bien à la dégradation de Hofmann qu'à une réduction énergique, tant en milieu alcalin qu'en milieu acide, nous obligent en effet à admettre que cet OH fait partie d'un cycle benzénique et non d'un noyau azoté ;

2° *Un noyau hétérocyclique hydrogéné N-méthylé*; l'étude de la dégradation de l'ésérétho1 en ésérétholméthine et enfin en éthésérolène le démontre suffisamment.

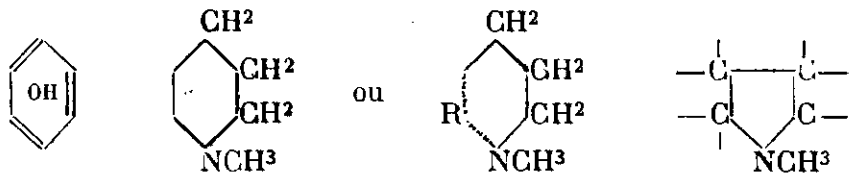
Nous verrons, au cours de cette démonstration que l'hypothèse d'un noyau pyrrolidinique est peu probable et que notre choix se trouvera limité entre un noyau hexagonal (tétrahydro ou hexahydropyridique) et un pont hydrogéné azoté, jeté du noyau pyrrolique au noyau benzénique.

3° *Un noyau pyrrolique, N-méthylpyrrol*, ainsi que l'indiquent la couleur des dérivés nitrés et nitrosés, la nature de l'iodométhylate d'éthésérolène, les réactions colorées de l'ésérine et de ses

(1) Voir notre note IX, *ibid.*, t. 33, p. 970.

(2) Voir nos notes VIII, *ibid.*, t. 23, p. 356 et IX.

dérivés et, enfin, la réaction très nette du bois de sapin que donne le produit de distillation de l'éthésérolène avec la poudre de Zn :



(I). (II). (III).

Pour concilier la présence de ces trois noyaux avec la formule brute et le schéma de l'éséroline $C^{13}H^{18}ON^2 = C^{11}H^{11}(NCH^3)(NCH^3)(OH)$, nous sommes évidemment obligés d'admettre entre eux des sommets communs, au nombre de 4 au minimum (la somme des carbones des 3 noyaux étant au minimum de 17).

D'autre part, le rapport de l'indice de H (12) à celui de C (11) qui est de la forme C^nH^{2n-10} au lieu de C^nH^{2n-4}, comme le demanderait un enchaînement de trois cycles saturés ayant respectivement chacun deux sommets communs, permet de conclure à l'existence de trois doubles liaisons. Quelle place faut-il assigner à chacune d'elles dans les trois cycles ?

Pour résoudre cette question, nous trouvons une indication des plus précieuses dans une des propriétés fondamentales, que nous avons observée dans toute la série ésérinique : à savoir de fixer facilement 2H et 2 seulement sous l'action des réducteurs acides. Comme le cycle basique est complètement hydrogéné et que cette double liaison, si aisément réduite par Zn et HCl ne peut se trouver dans le noyau benzénique, elle a forcément son siège dans le N-méthylpyrrol.

Cette déduction toute logique est pleinement confirmée par toute une série de données expérimentales.

La non réductibilité de nos composés par Na et l'alcool bouillant, alors que Zn et HCl les hydrogénise complètement à froid, ne nous permet pas de supposer une non saturation dans le noyau basique hydré. L'augmentation de la basicité de l'azote pyrrolique après réduction (1), sur laquelle nous avons insisté tout dernièrement, est, elle aussi, une des meilleures preuves que l'hydrogénation a porté sur ce noyau.

On pouvait cependant se demander si c'était bien toujours la même double liaison qui s'hydrogénait, aussi bien dans l'éséroline et ses éthers que dans la base méthine, et, surtout, dans l'éthésé-

(1) Note X, *Bull.*, t. **33**, p. 977.

rolène. L'ouverture du noyau et la dégradation finale s'accompagnant habituellement d'une création d'une ou de deux liaisons éthyléniques, on aurait pu supposer que dans la méthine, et encore mieux dans l'éthésérolène, l'hydrogénation portait précisément sur ces doubles liaisons nouvellement créées.

Pour l'éséréthol méthine, nous avions déjà dû éliminer cette hypothèse, car nous avions démontré : 1° Que cette base ne fixait, tout comme l'éséréthol, que 2 H; 2° que cette réduction augmentait de la même manière la basicité du noyau pyrrolique, et 3° que nous aboutissions à la même dihydroéséréthol méthine soit par réduction de l'éséréthol méthine, soit en hydrogénant l'iodométhylate d'ésérine et en éthylant ensuite le produit obtenu.

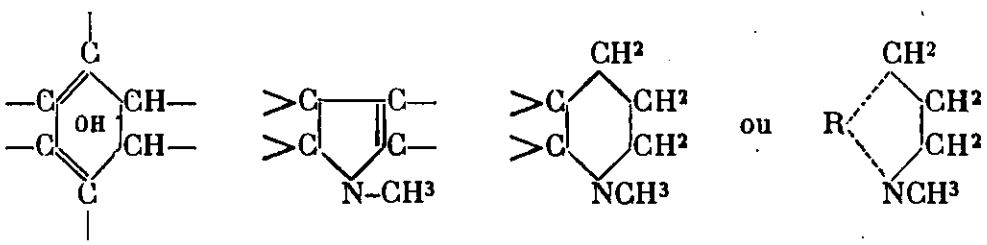
En ce qui concerne l'éthésérolène, nous avons vu (1) qu'il donnait également par réduction un dérivé hydrogéné, beaucoup plus soluble dans les acides dilués que l'éthésérolène. L'étude de sa réaction vis-à-vis des indicateurs colorés nous a confirmé l'accroissement notable de sa basicité.

Ainsi 0gr,1 de dihydroéthésérolène, en présence d'hélianthine, demande, en effet 4 cc. de HCl décinormal jusqu'au virage acide, tandis qu'une goutte du même acide suffit pour obtenir le virage avec l'éthésérolène non hydré.

C'est donc bien la même double liaison qui se trouve ainsi réduite depuis l'ésérine jusqu'à l'éthésérolène, double liaison qui ne peut avoir son siège que dans le noyau pyrrolique.

Des trois doubles liaisons que contient l'ésérolline, une se trouvant dans le pyrrol, les deux autres doivent nécessairement avoir leur siège dans le noyau benzénique ; ce dernier est donc dihydrogéné.

Nous pouvons donc représenter les 3 cycles de l'ésérolline de la façon suivante :

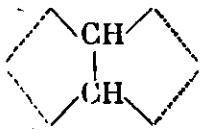


Dihydrobenzène. N-Méthylpyrrol. Noyau ou pont basique hydré.

Dans l'éthésérolène où le noyau basique n'existe plus, il ne reste évidemment que les deux cycles dihydrobenzénique et N-méthylpyrrolique accolés.

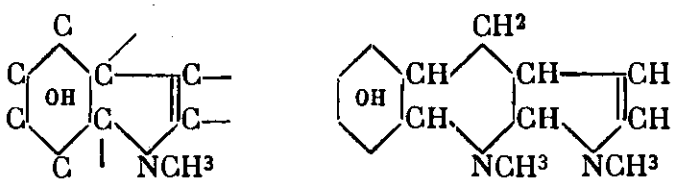
(1) Note IX, *Bull.*, t. 33, p. 970.

Le carbone asymétrique, dont nous constatons la présence dans tous les dérivés de l'ésérine, et qui subsiste encore dans l'éthésérolène, appartient nécessairement à cette chaîne hydrogenée commune aux deux noyaux :



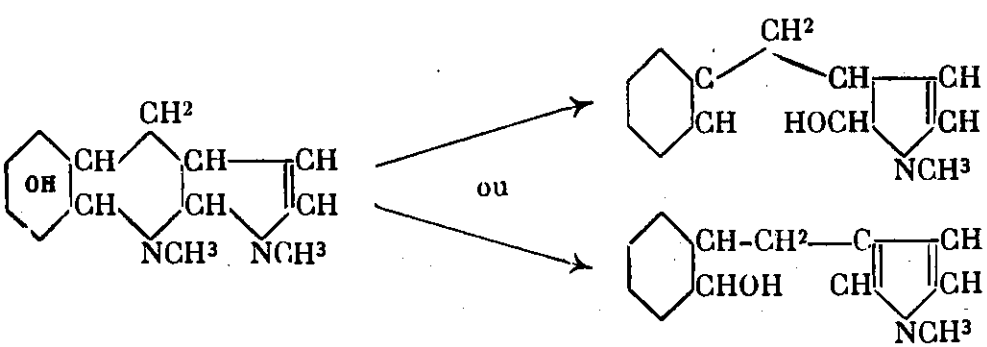
En rassemblant les données que nous venons d'énumérer, on voit que les possibilités théoriques de formules assignables à l'ésé-roline ne peuvent être nombreuses, et qu'elles se ramènent à un nombre restreint de types, suivant la façon dont nous supposerons réunis nos trois noyaux.

A priori le noyau pyrrolique ne peut être que contigu au noyau benzénique, formant ainsi un complexe indolique (A), ou bien séparé de lui par le noyau basique (B) :



A. B.

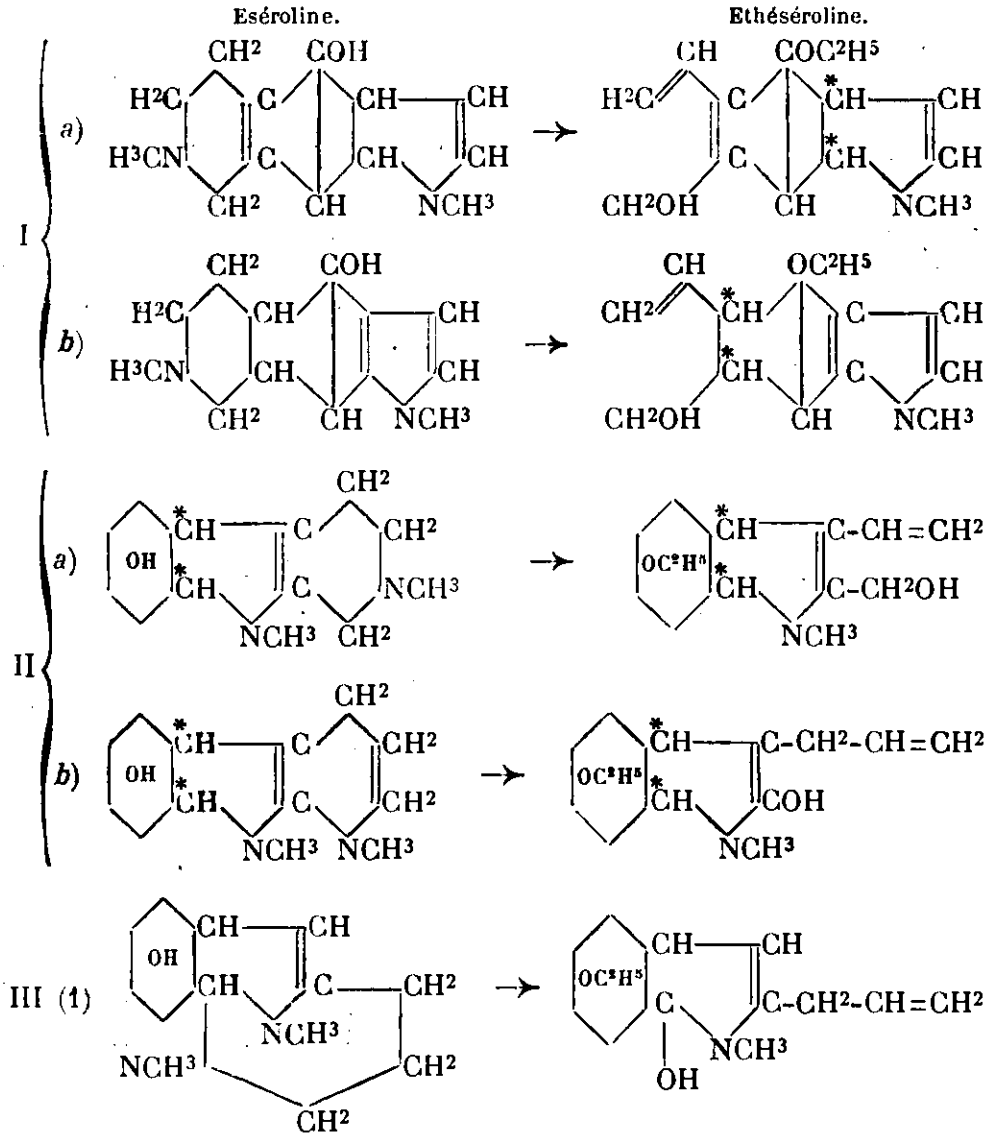
Sans même vouloir tenir compte de la production de méthylindol, observée par Salway dans la distillation de l'ésérine avec Zn en poudre (1), nous devons écarter le type B, car dans le cas où le noyau basique se trouverait placé entre le benzène et le pyrrol, l'ouverture du cycle médian et le départ de (NCH^3) devrait forcément conduire à un dérivé du pyrrol :



(1) On sait, en effet que ce noyau indolique peut se former au cours de la pyrogénation, soit au dépens d'une quinoléine, soit d'un phénylpyrrol.

Or, l'éthésérolène ne présente aucun des caractères d'un pyrrol simple, et encore moins d'une pyrroline (qui par réduction donnerait une pyrrolidine).

Il ne nous reste donc à envisager que les seules formules se rattachant au type A, et qui sont au nombre de trois, soit que le noyau basique se trouve accolé au benzène (I), au pyrrol (II) soit qu'il soit en pont du pyrrol au benzène (III) :



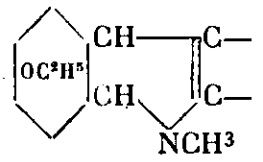
(Pour ne pas surcharger le tableau des formules possibles et ne pas alourdir le raisonnement, nous avons omis intentionnellement

(1) On aurait évidemment plusieurs formules différentes suivant les points d'attache sur les noyaux benzénique et pyrrolique du pont basique, et suivant la place de N–CH² à l'intérieur de celui-ci

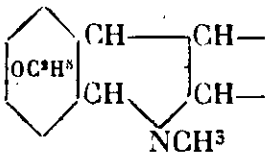
d'envisager un noyau pyrrolidinique, car aucune configuration possédant ce groupement ne nous a paru cadrer avec l'ensemble de nos conclusions.)

Toutes ces formules satisfont également à nos cinq conditions fondamentales : noyau phénolique, les $2NCH^3$ tertiaires, une double liaison réductible, et au moins un carbone asymétrique dans l'éthésérolène.

Cependant, l'interprétation des propriétés que nous avons décrites pour l'éthésérolène va encore pouvoir limiter pour nous les possibilités de choix. En effet, toutes les réactions de ce corps, et surtout la facile formation d'un iodométhylate, rapprochent l'éthésérolène plutôt des dihydroindols que des simples N-méthylindols (1). Nous sommes donc amenés à admettre un indol dihydrogéné à la charnière phénopyrrolique :



Celui-ci, à son tour, donnera un tétrahydroindol par réduction :



Cette hypothèse nous permet d'écarter la formule I_b, et limite notre choix à : I_a, II et III.

Nous faisons remarquer que parmi les formules que nous venons de classer comme possibles ne figurent ni le schéma de Salway (2) ni la formule préconisée par Straus (3) :

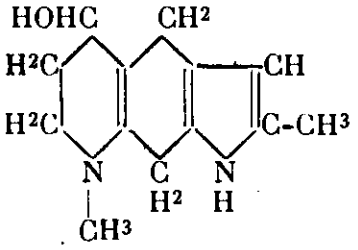


Schéma de Salway.

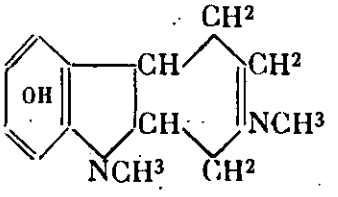


Schéma de Straus.

(1) Bamberger, *D. ch. G.*, 1891, p.

(2) Salway, *Journ. of chem. Soc.*, 1912, p. 503 et 1033.

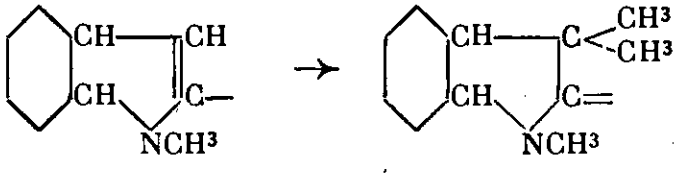
(3) Straus, *Ann.*, 1913, p. 350.

le premier ne cadrant avec aucune de nos déductions fondamentales; hydroxyle alcoolique, azote secondaire dans le noyau pyrrolique, tout y est contredit par l'expérience.

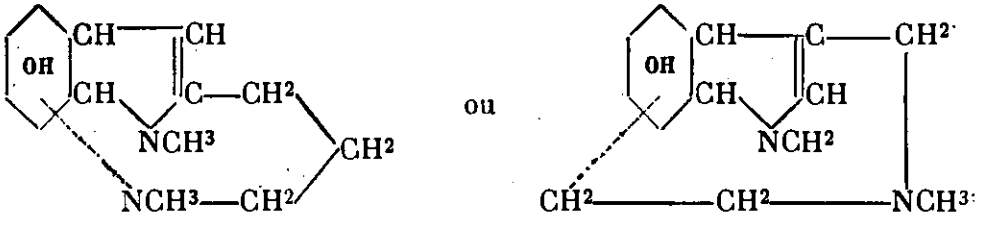
La formule de Straus, beaucoup plus vraisemblable et qui se rapproche de notre formule type II_a, ne résiste cependant pas plus à nos conclusions, car elle ne rend pas compte de la facile hydrogénation de l'ésérine et de tous ses dérivés, les 3 doubles liaisons indiquées par la formule brute se trouvant toutes benzéniques, et par suite irréductibles par Zn et HCl.

Il est une considération qu'il nous faut maintenant faire intervenir, c'est la facilité d'ouverture du noyau basique dans les dérivés hydrogénés, opposée à la stabilité de ce noyau dans la série primitive, considération sur laquelle nous reviendrons d'ailleurs plus longuement dans une de nos prochaines notes.

Il semble que ce fait cadrerait mieux avec les formules II et III où la double liaison pyrrolique se trouve au voisinage direct du noyau basique. Si l'on admet enfin que dans l'iodométhylation exhaustive de l'éséroline, en présence de $NaOC^2H^5$, on a fixé $2CH^3$ au niveau de la double liaison, on peut être amené à supposer que dans le noyau pyrrolique il reste un CH tertiaire libre :



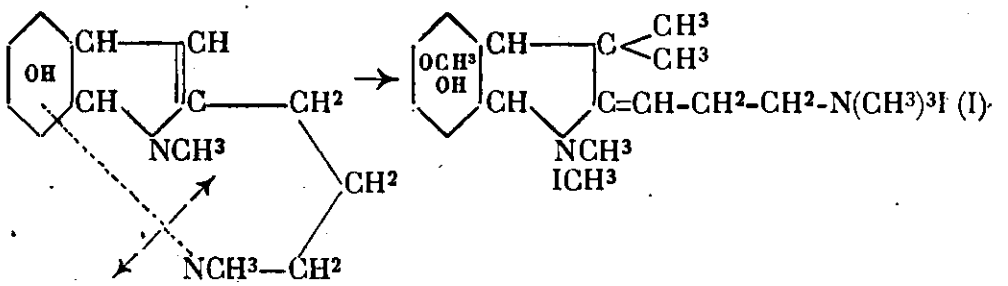
La formule III satisfait précisément à cette condition (1) :



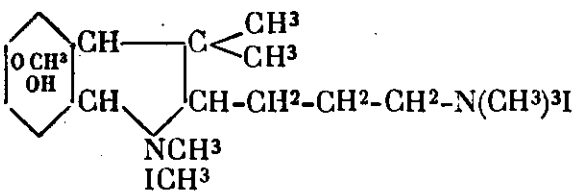
(1) Pour ne pas préjuger du carbone d'attache du pont sur le noyau benzénique, nous le faisons conventionnellement aboutir, en pointillé, au milieu du noyau; il pourrait également de l'autre côté partir du C en γ ou en β du pyrrol.

Quant au groupement OH que nous écrivons aussi au milieu du cycle benzénique, la seule présomption que nous ayons actuellement sur sa position provient des analogies avec l'harmine, ou plus généralement encore avec le noyau tyrosinique où nous avons le phénol en para du point de départ de la chaîne latérale carbonée.

L'iodométhylation ultime de l'éséroline conduirait au diiodométhylate de formule $C^{19}H^{34}O^2N^2I^2$ (I) ou $C^{19}H^{36}O^2N^2I^2$ (II) d'après le processus suivant :



ou

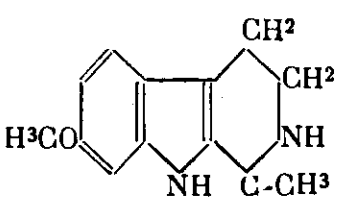


(II)

La présence d'un H pyrrolique libre pourrait également rendre compte, peut-être, de l'action de l'isocyanate de méthyle qui se fixerait au niveau de cette double liaison pyrrolique dans l'isoésérine.

L'azote basique méthylé, en pont, nous rappelle évidemment le pont basique de la morphine, avec laquelle l'éséroline accuse certaines analogies. Comme l'iodométhylate de morphine, celui d'éséroline est indécomposable par l'alcali; l'iodométhylate d'ésérethol, au contraire donne très facilement la base méthine, comme le fait la codéine. Comme la méthylmorphiméthine, l'ésérethol-méthine donne 2 iodométhylates, dont un seul perd facilement la triméthylamine.

Notre type de formules II, ainsi d'ailleurs que celle de Straus, rapprocherait par contre l'éséroline ou plutôt l'ésérométhol, des alcaloïdes du *Peganum harmala*, notamment de la dihydroharmaline, à laquelle Perkin (1) attribue la formule :



Suivant la proposition de Perkin et Robinson d'assigner au groupement phénopyrrolopyridique le terme de *carboline*, l'ésé-

(1) *Chem. Soc.*, 1919, p. 933.

roline serait alors une oxy-1.4-diméthylhexahydrocarboline? Mais, si une certaine analogie se manifeste avec nos dérivés dans la formation des pseudo-bases méthines et leurs alcoolates, dans la réduction de l'harmaline en tétrahydroharmine, de l'harmaline iodométhylée en méthyltétrahydroharmine, par contre les divergences de caractère de ces deux alcaloïdes sont trop grandes pour qu'on puisse les faire dériver l'un de l'autre; ces considérations ne pourront donc suffire à nous faire pencher pour la formule II de l'éséroline.

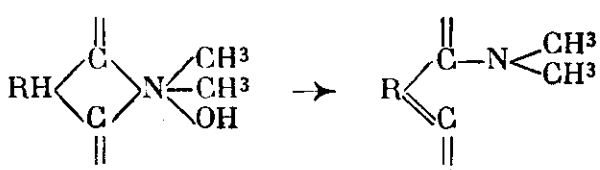
Mais nous tenons à répéter ce que nous avons déjà dit au début de cette note à savoir que l'objet de cette étude n'était pas d'apporter une formule définitive de l'ésérine, ni même d'épuiser tous les schémas possibles, mais uniquement de procéder à un triage judicieux en récapitulant toutes les données du problème et en éliminant un grand nombre de solutions qui ne cadrent pas avec celles-ci. Il subsiste encore de nombreuses indéterminations, telles que l'action des isocyanates, la migration de l'oxygène dans les bases du groupe ψ-génésérine, etc., qui ne trouvent pas leur explication dans les formules indiquées. L'éclaircissement de ces points obscurs sera l'objet des recherches que nous poursuivons. Nos expériences actuellement en cours, notamment sur les dérivés isonitrosés, que nous avons obtenus à partir de l'ésérine et de tous ses dérivés, sur les combinaisons que donne la série ésérinique avec les diazoïques, ainsi que sur tous nos composés hydrogénés, nous permettront prochainement de combler quelques-unes de ces lacunes.

N° 106. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar. (XII). Sur l'ésérétholméthine et son alcoolate; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(25.6.1923).

Nous avons indiqué dans une note précédente (1) que l'ésérétholméthine considérée jusqu'alors comme une véritable base *des*, formée par l'ouverture du noyau basique avec départ de H^2O :

(I)

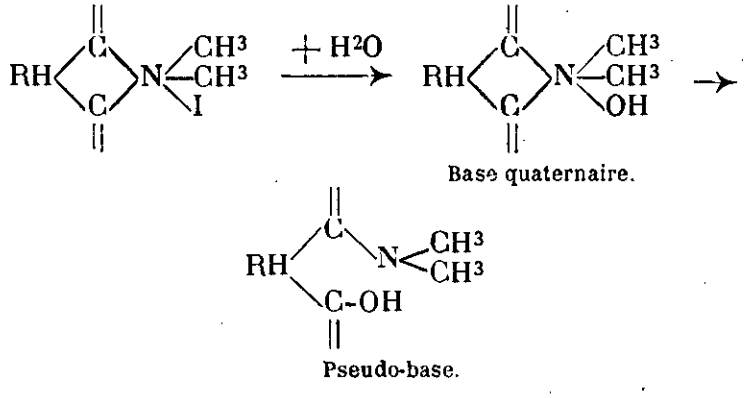


Base quaternaire. Base dès.

(1) Note IX, *Bull.*, t. **33**, p. 970.

se comportait en réalité comme ayant gardé dans sa molécule le groupement OH, ce qui la ferait classer dans la catégorie des pseudo-bases :

(II)

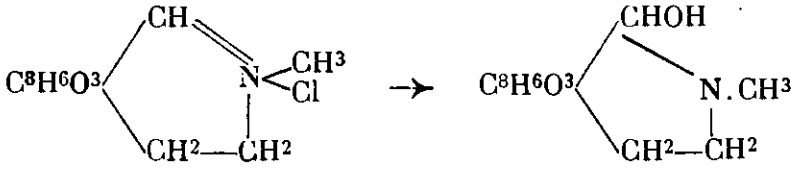


La facilité avec laquelle cette base méthine redonne en présence de HI l'iodométhylate d'éséréthol, et, en général, avec tous les acides, des sels à caractère ammonium en cycle fermé, ne précipitant plus ni par NH^3 ni par les carbonates alcalins, plaidait déjà en faveur de notre nouvelle conception.

Cette dernière se trouvait consolidée par la constatation que tous les dérivés, y compris ceux de l'éthésérolène, révélaient à l'analyse la présence d'une molécule de H^2O, qu'il devenait difficile de considérer toujours comme une eau de cristallisation.

D'ailleurs l'existence de ces pseudo-bases est depuis longtemps connue dans les séries quinoléiques et isoquinoléiques. A côté des véritables pseudo-bases, à réaction neutre, décrits par Decker dans les dérivés quinoléiniums (1), nous trouvons dans la littérature chimique de nombreux exemples de véritables bases, à réaction alcaline, solubles dans l'éther, provenant d'un sel quaternaire et dont on explique la formation par une migration de l'OH de l'azote au carbone voisin.

Nous pouvons citer, entre autres, la cotarnine, bien étudiée par Roser (2), Freund et Becker (3) :



(1) Decker, *D. ch. G.*, 1892, p. 443, 2067 et 3326; 1900, p. 1715.
(2) *Ann. chem. Pharm.*, t. **249**, p. 157 et 254, p. 360.
(3) *D. ch. G.*, 1900, p. 380; 1903, p. 1524.

Pour les alcaloïdes du *Peganum harmala*, Fischer (1) a également décrit des pseudo-bases aussi bien pour l'harmine que pour la dihydroharmaline.

Toutes ces pseudo-bases, comme notre ésérétholméthine, régénèrent au contact des acides le sel quaternaire correspondant de la base primitive.

Notre conception a été étayée par les données analytiques et les expériences suivantes :

Dosage d'azote. — Déjà le dosage d'azote pratiqué sur l'ésérétholméthine indiquait un poids moléculaire voisin de 278. — Substance, $0^{gr},0519$ (Kjeldahl), SO^4H^2 décinormal, $3^{cc},745$, N = 10,1 0/0. — Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2N^2$, N = 10,07 0/0.

Nous avons trouvé dans l'étude comparative du pouvoir rotatoire de la méthine et de ses sels une indication précieuse pour la compréhension du mécanisme qui accompagne le passage de la base à son sel. Alors que la méthine cristallisée (fondant à 89°) accuse dans l'alcool absolu un pouvoir rotatoire de + 10°, il suffit d'ajouter la quantité de HCl strictement nécessaire pour former le chlorhydrate pour voir aussitôt le pouvoir rotatoire tomber à — 198°, déviation du chlorométhylate d'ésérétholl dans l'alcool absolu. Ce brusque changement de pouvoir rotatoire doit être lié à une modification de la structure intime du noyau basique, que nous traduisons dans nos schémas par la refermeture de la chaîne ouverte.

Nous avons en outre constaté la perte d'eau qui accompagne la formation de ce sel quaternaire :

1° $0^{gr},299$ d'ésérétholméthine desséchée à 100° jusqu'à poids constant furent additionnés de $1^{cc},2$ de HCl normal, et la solution fut évaporée à siccité, à poids constant. On a obtenu $0^{gr},3225$ de chlorhydrate, soit une augmentation de $0^{gr},0235$, ce qui correspond à 7,85 0/0;

2° $0^{gr},292$ d'ésérétholméthine dans les mêmes conditions nous ont donné $0^{gr},315$ de chlorhydrate, soit une augmentation de $0^{gr},023$, correspondant à 7,87 0/0.

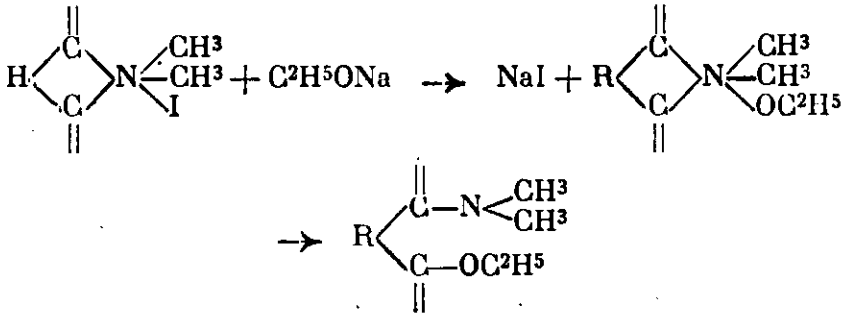
Calculé pour une base *des* : $C^{15}H^{24}ON^2 + HCl$, 14,03 0/0.

Calculé pour une pseudo-base : $C^{15}H^{26}O^2N^2 + HCl$ ($— H^2O$) 6,8 0/0.

La présence d'une molécule d'eau étant nécessaire pour obtenir la pseudo-base à partir du sel quaternaire (voir schéma II), nous

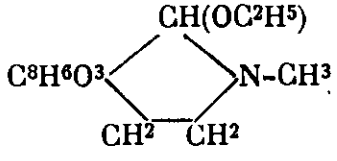
(1) *D. ch. G.*, 1914, p. 99.

nous sommes demandé comment s'effectuerait l'ouverture de notre chaîne basique en l'absence d'eau. L'expérience nous a montré que dans ces conditions on obtenait une base à caractères tout différents et dont le schéma suivant permet d'expliquer la formation :

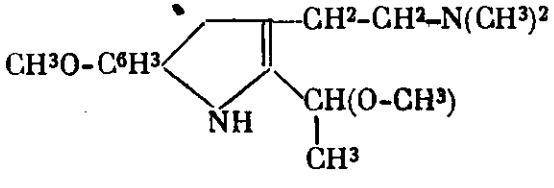


Ce corps serait un éther-oxyde ou plutôt un alcoolate de notre pseudo-base primitive. Du reste, les alcoolates correspondant aux pseudo-bases ont été décrits pour tous les composés que nous avons précédemment signalés, notamment pour la cotarnine et pour la méthyltétrahydroharmine.

Pour la première, Freund et Becker écrivent l'alcoolate suivant un schéma en noyau fermé :



tandis que pour la seconde, l'azote étant diméthylé, Perkin et Robinson (1) l'écrivent en chaîne ouverte :



Afin d'opérer en l'absence de toute trace d'eau, nous sommes partis d'un chlorométhylate d'éséréthol, parfaitement desséché; nous l'avons dissous dans l'alcool absolu et additionné de la quan-

(1) *Chem. Soc.*, t. 115, p. 993.

tité équimoléculaire de C^2H^5ONa. On constate la formation immédiate d'un trouble qui va s'accentuant pendant la chauffe. Au bout de 1/4 d'heure tout le NaCl est déposé. On le filtre et le filtrat, évaporé à siccité, est repris à l'éther. Celui-ci abandonne, après distillation, une base huileuse incristallisable. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est de $+114°$.

Cet alcoolate est très peu soluble dans l'eau; mais après une longue ébullition en suspension aqueuse il se transforme en pseudo-base que l'on peut isoler par extraction à l'éther et qui se présente alors cristallisé, fondant à 89°.

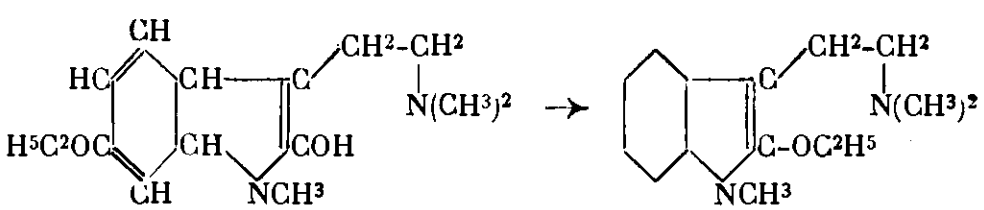
Traité par les acides dilués, l'alcoolate redonne immédiatement le sel quaternaire, et cela même avec l'acide picrique (picrate rouge fondant à 196°).

La formation de ces alcoolates pouvant aussi se faire directement à partir des pseudo-bases, nous avons cherché à réaliser ce passage à partir de la méthine cristallisée.

A cet effet nous avons traité $0^{gr},4$ d'éséréthol méthine dissous dans l'alcool absolu par $1^{cc},5$ de $NaOC^2H^5$.

A froid on n'observe aucune modification dans le pouvoir rotatoire, mais après une chauffe de 2 heures à reflux au B.-M., la déviation augmente petit à petit (α_D variant de $+10°$ à $+90°$) pour se rapprocher de celle de l'alcoolate.

Nous pouvons, en nous servant du schéma II que nous avons proposé pour l'ésérine (1), représenter la méthine et son alcoolate par les formules suivantes :



Eséréthol méthine. Alcoolate.

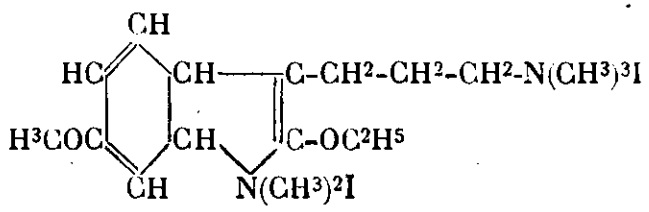
Nous avons rapproché ces résultats des données analytiques un peu déconcertantes que nous ont fournies les diiodométhylates obtenus lors de la méthylation exhaustive de l'éséroline par CH^3I en présence de $NaOC^2H^5$.

Nous rappelons que ces corps répondent à la formule ($C^{19}H^{34}$

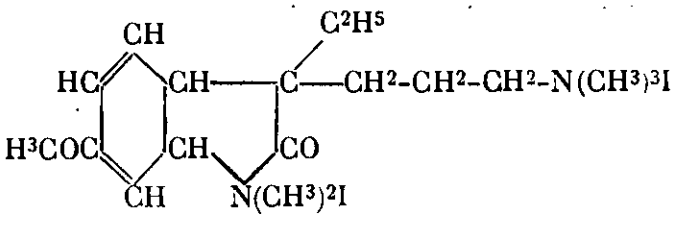
(1) Note IX, ce *Bull.*, p. 970.

(ou ^{36})$O^2N^2I^2$ et que dans l'interprétation de cette formule, nous hésitions entre la fixation de $2CH^3$ au niveau de la double liaison, ou bien d'un groupement C^2H^5 sous forme d'éther oxyde.

L'existence des alcoolates que nous venons de décrire semblait devoir orienter notre interprétation vers un alcoolate, d'autant plus que nous nous trouvons par le fait dans les conditions les plus favorables à sa formation : milieu alcoolique absolu et présence de C^2H^5ONa. On pourrait alors formuler nos iodométhylates :



Cependant, malgré ce semblant de confirmation, cette hypothèse reste peu probable; car elle n'expliquerait pas la grande stabilité de ces composés diiodométhylés en comparaison de la facilité avec laquelle les alcoolates des pseudo-bases perdent les éléments de l'alcool en présence des acides, ni l'absence de réductibilité, à moins d'admettre une transposition du type suivant :



N° 107. — Sur le dosage de la silice dans les eaux; par MM. DIENERT et F. WANDENBULCKE.

(15.6.1923.)

Généralités. — En 1912 et 1913 (1), l'un de nous a montré l'importance qu'on devait attacher à la recherche de la silice dans les eaux des terrains d'alluvions quand on recherche leur origine.

Le dosage de la silice est malheureusement long. Il exige l'évaporation à sec d'un volume d'eau minimum de un litre et

(1) *C. R.*, 1912, p. 797. *Bull. Soc. Chim.*, 1913. Étude des projets d'adduction des eaux de Paris, 1913.

souvent plus. Aussi, quand on veut faire de nombreux dosages, on est arrêté immédiatement par l'ampleur du matériel qu'on doit employer.

Depuis plusieurs années nous avions cherché un procédé simple et rapide de dosage de cet élément. Nous désirions engager la silice dans une combinaison très lourde qui aurait permis le dosage avec un volume moindre de liquide. Nous avons échoué dans cette voie, mais ces recherches nous ont permis de trouver une méthode rapide et colorimétrique de la silice.

Méthode colorimétrique. — Quand on ajoute du réactif molybdique ordinaire ou de Sonnescheim dans une solution de silicate de soude il ne se produit aucune réaction. Si on chauffe il se fait un acide silico-molybdique : $SiO^2.12MoO^3$.

Cette réaction peut se faire à froid quand on emploie le réactif de Meillere qui est du molybdate d'ammoniaque additionné d'acide azotique et d'acide sulfurique. La teinte jaune qui se forme augmente peu à peu d'intensité et acquiert son maximum au bout de 30 minutes. Elle conserve ce maximum de teinte pendant 3 à 4 heures. Ce temps est suffisant pour faire des titrages colorimétriques.

Cette réaction est toutefois peu sensible. Avec les eaux de sources, peu riches en silice, il faut concentrer l'eau environ 5 fois pour obtenir une teinte permettant le dosage.

En supprimant l'acide azotique on améliore beaucoup ce dosage. La teinte est plus forte et apparaît en 10 minutes au lieu de 30 minutes. Elle se conserve également pendant 3 à 4 heures.

Action de l'acide sulfurique. — Si à 50 cc. d'une solution de silicate de sodium on ajoute 2 cc. de molybdate d'ammoniaque à 10 0/0 et des quantités croissantes d'acide sulfurique au 1/2, on obtient des teintes jaunes qui décroissent quand on en a ajouté plus de 1/2 cc.

En prenant comme témoin la teinte obtenue, en ajoutant 1 goutte d'acide sulfurique au 1/2, on trouve par comparaison au colorimètre :

Quantité d'acide sulfurique 1/2 ajoutée.	Lecture au colorimètre.
1 goutte	30,0
2 gouttes	30,0
3 —	30,5
4 —	31,0
5 —	30,5

Quantité d'acide sulfurique 1/2 ajoutée.	Lecture au colorimètre.
1/2 centimètre cube	30,5
1 — —	9,0
2 centimètres cubes	5,5
5 — —	5,5
10 — —	5,5

Dans les eaux l'alcalinité ne dépasse guère 300 mgr. de chaux par litre. En opérant avec 4 gouttes d'ac. sulfurique au 1/2 le milieu sera acide tant que l'alcalinité de l'eau sera inférieure à $2^{gr},240$ de chaux par litre, chiffre qu'on ne rencontre jamais dans les eaux ordinaires. Dans les eaux minérales trop alcalines, il suffira de neutraliser l'alcalinité par l'ac. sulfurique et d'ajouter 4 gouttes d'ac. sulfurique au 1/2, pour obtenir la teinte permettant le dosage colorimétrique de la silice.

Influence de la quantité de molybdate d'ammoniaque. — A une solution contenant 174 mgr. de silice on ajoute des doses croissantes de molybdate d'ammoniaque à 10 0/0 et 4 gouttes d'ac. sulfurique au 1/2. On compare au colorimètre la teinte obtenue avec, comme témoin, une solution d'acide picrique contenant $36^{mgr},9$ d'acide picrique par litre. La teinte jaune d'ac. silicomolybdique est identique à celle de l'acide picrique. La solution que nous employons correspond à la teinte obtenue en ajoutant à une solution contenant 50 mgr. de silice par litre, 2 cc. de molybdate d'ammoniaque à 10 0/0 et 4 gouttes d'acide sulfurique au 1/2.

Molybdate d'ammoniac ajouté (en cc.).	Quantité de silice trouvée (mgr. par litre).
2	81,0
3	125,0
4	172,5
5	172,5
6	170,0
7	170,0

La réaction, pour être complète, demande de 4 à 5 cc. de molybdate d'ammoniaque. Un excès de molybdate ne semble pas influencer sensiblement le dosage.

En n'employant que 2 cc. de molybdate d'ammoniaque nous avions obtenu 81 mgr. de silice. Nous nous sommes assuré que cette quantité de molybdate est suffisante pour titrer la silice dans une telle solution.

Pour cela nous avons fait des solutions contenant des quantités croissantes de silice, nous avons ajouté à 50 cc. de ces solutions 2 cc. de solution à 10 0/0 de molybdate d'ammoniaque et 4 gouttes d'acide sulfurique au 1/2.

Solution contenant (mgr. de silice par litre).	Quantité de silice trouvée colorimétriquement.
58,5	60,5
70,4	71,5
82,1	80,5
93,9	82,5

On peut donc, avec 2 cc. de molybdate d'ammoniaque, titrer une solution contenant jusqu'à 70 mgr. de silice par litre. On a rarement affaire à des eaux ayant des richesses en silice supérieures à ce chiffre. Si ce cas se présentait, il serait facile de diluer l'eau pour la ramener à un titre inférieur à 70 mgr. afin de pouvoir rester dans les limites de dosage possible avec notre témoin d'acide picrique (1).

Influence du temps sur la coloration. — Nous avons pris deux solutions de 50 cc. de silicate de sodium dont la richesse en silice était dans le rapport : 1 à 2. Nous les avons traitées par 2 cc. de molybdate et 4 gouttes d'acide sulfurique au 1/2 et nous avons fait les lectures au colorimètre après des temps variables.

Temps au bout duquel les lectures ont été faites.	Lectures au colorimètre. Solution I.	Solution II.
1/4 heure	17,0	34,0
1/2 —	17.0	34,0
1 heure	17,0	34,0
1 h. 30	17,0	34,0
2 heures	17,0	34,0
3 —	17,0	34,0
4 —	16,1	32,8
20 —	10,0	18,5

(1) Si on admet que la combinaison formée est de l'acide silicomolybdique $SiO^2.12MoO^3$ et que le molybdate d'ammoniaque a pour formule $Mo^7O^{24}(NH^4)64$ Aq., de poids moléculaire 1236,6, on calcule facilement qu'il y a $108^{mgr},4$ de molybdène dans 2 cc. de solution de molybdate d'ammoniac à 10 0/0. Cette quantité de molybdène peut s'unir à 5,6 de silice pour former l'acide silicomolybdique, soit pour 1 litre de solution à 112 mgr. de silice. L'expérience montre que la dose de silice qui s'unit au molybdate d'ammoniac n'est que les 73 0/0 de la quantité théorique.

Au bout de quatre heures la coloration commence à baisser. Elle est tombée à moins de 60 0/0 de sa coloration maximum après 20 heures.

Influence de différents éléments minéraux sur cette réaction. — La coloration jaune obtenue avec le molybdate d'ammoniaque est caractéristique de la silice quand on opère avec des eaux ordinaires.

Les sels alcalins et alcalino-terreux (chlorures, nitrates, sulfates, bicarbonates), les sels d'aluminium, l'oxyde ferrique (dose inférieure à 30 mgr. par litre) ne donnent aucune coloration avec le réactif molybdique dans les conditions où nous opérons. Avec les sulfures on obtiendrait un précipité noirâtre si on ne les oxydait pas au préalable au moyen de brome. L'excès de brome est détruit par un peu de sulfite de sodium qui ne gène pas la réaction.

Quand les eaux contiennent du phosphate, il faut précipiter ce dernier par la liqueur magnésienne (1 de sulfate de magnésie, 1 de chlorure d'ammoniaque, 8 parties d'eau et 4 parties d'ammoniaque) à raison de 2 cc. de liqueur pour 200 cc. d'eau. Dans ce cas on ajoute 6 gouttes d'acide sulfurique au 1/2 au lieu de 4 gouttes pour faire le dosage colorimétrique de la silice (1).

Il est facile, dans une eau ferrugineuse, de ramener la dose de fer à un taux inférieur à 30 mgr. de F^2O^3 par litre, par oxydation au moyen d'un courant d'air et une filtration.

Proportionnalité de la teinte avec la teneur en silice. — Nous avons déjà vu, en étudiant l'influence de la quantité de molybdate de molybdate, que la teinte obtenue était proportionnelle à la quantité de silice. Dans un autre essai nous avons opéré sur une eau contenant 50 mgr. de silice par litre que nous avons étudié de la façon suivante :

I. — 5 cc. d'eau + 45 cc. d'eau distillée correspondent à 5 mgr. de SiO^2 par litre.

II. — 10 cc. d'eau + 40 cc. d'eau distillée correspondent à 10 mgr. de SiO^2 par litre.

III. — 20 cc. d'eau + 30 cc. d'eau distillée correspondent à 20 mgr. de SiO^2 par litre.

(1) Le dosage de la silice par le réactif molybdique n'est pas influencé quand l'eau contient moins de 2 milligrammes d'anhydride phosphorique par litre.

Par dosage colorimétrique nous avons obtenu les résultats suivants :

Solution.	Quantité de silice *mgr.* par litre trouvée.	introduite.
I	5,3	5
II	9,9	10
III	20,4	20

Emploi de l'acide picrique comme solution étalon. — La teinte de l'acide silico-molybdique est très sensiblement celle de l'acide picrique. Nous avons cherché quelle quantité d'acide picrique il fallait dissoudre dans un litre d'eau pour obtenir la teinte correspondante à une solution contenant 50 mgr. de silice par litre. L'expérience nous a montré qu'il fallait faire une solution à $39^{mgr},6$ d'acide picrique.

On peut s'étonner de voir employer pour ce dosage une solution étalon faite avec un autre corps que la silice. Nous avons été amené à cette obligation à la suite de l'emploi d'une vieille solution titrée de silicate de sodium. Cette solution, faite depuis plus d'un an, nous donnait des résultats inexacts quand nous l'employions comme étalon au dosage de la silice dans les eaux.

Par exemple dans la source de Noë nous trouvions 11 mgr. de silice en poids et 20,8 de silice colorimétriquement.

Nous avons fait l'essai suivant : Nous avons pris comme étalon l'eau de la source de Noë et nous avons dosé la silice en poids et colorimétriquement dans la solution titrée de silicate de soude.

En poids nous avions trouvé $10^{mgr},1$ de silice par litre, tandis que colorimétriquement nous ne trouvions que $7^{mgr},96$. En reprenant par du carbonate de soude la silice ayant servi au dosage en poids, en ramenant au volume initial et en recommençant le dosage colorimétrique nous avons trouvé cette fois 9,98 au lieu de $10^{mgr},1$, c'est-à-dire un résultat semblable à celui obtenu par pesée à 1 0/0 près. En dosant la silice totale colloïdale et ordinaire, comme il va être dit plus loin, dans la vieille solution de silicate de sodium, nous avons retrouvé colorimétriquement le chiffre de 10 mgr. par litre trouvé par pesée.

Les solutions de silicate de sodium sont donc altérables et peuvent contenir de la silice colloïdale. C'est à la suite de cette constatation que nous nous sommes adressé à la solution d'acide picrique comme étalon.

Cette dernière solution est relativement stable. Au bout de

6 semaines nous avons cependant trouvé une légère diminution. On a trouvé que 30,5 de la solution d'acide picrique de 6 semaines correspondait à 30 de la nouvelle solution. Le même essai avait été fait au bout d'un mois; on n'avait pas trouvé de différence.

La solution étalon d'acide picrique peut donc servir sans inconvénient pendant un mois.

Influence de la silice colloïdale. — Nous venons de signaler que la solution de silicate de sodium est altérable. La seule altération possible est la transformation de la silice ordinaire en silice colloïdale. Nous avons préparé de la silice colloïdale suivant la méthode Winogradsky pour la recherche des ferments nitriques et nous avons fait une solution étendue de cette silice dans l'eau distillée contenant $39^{mgr},2$ de silice par litre. Nous avons traité 50 cc. de cette solution par 2 cc. de molybdate d'ammoniaque et 4 gouttes d'acide sulfurique au 1/2. Nous avons constaté que la solution fraîche ne donnait pas de réaction. Abandonnée à elle-même nous avons titré colorimétritriquement la silice dans cette solution à différents intervalles. Voici les résultats obtenus :

Dates.	Quantités de silice (mgr. par litre).
22 mars	0
24 —	13,3
26 —	26,9
28 —	29,5
31 —	38,7
5 avril	39,8

On voit donc qu'une solution étendue de la silice colloïdale qui ne réagit pas avec le molybdate d'ammoniaque, reprend sa forme non colloïdale tout probablement, en partie du moins, sous l'influence de l'alcalinité du récipient en verre.

Influence des différents sels sur la silice colloïdale. — Nous avons fait les solutions suivantes :

I. — 500 cc. d'une solution de bicarbonate de calcium, contenant 148 mgr. de CaO par litre, sont additionnés de 2 cc. d'une solution de silice colloïdale contenant $25^{mgr},7$ de SiO^2, soit $51^{mgr},4$ par litre.

II. — 500 cc. d'une solution de bicarbonate de sodium, correspondant comme alcalinité à 143 mgr. de chaux par litre, sont additionnés de 2 cc. d'une solution de silice colloïdale contenant $25^{mgr},7$ de SiO^2, soit $51^{mgr},4$ par litre.

III. — 250 cc. de la solution de bicarbonate de calcium + 250 cc. de la solution de bicarbonate de sodium, sont additionnés de 2 cc. d'une solution de silice colloïdale contenant $25^{mgr},7$ de SiO^2, soit $51^{mgr},4$ par litre.

Dosage colorimétrique après :	I.	II.	III.
1 jour.....	41,6	41,6	41,6
5 jours.....	53,0	53,4	52,6
8 —	54,0	54,0	54,0

L'alcalinité de l'eau a augmenté la vitesse de transformation de la silice colloïdale en silice non colloïdale. En moins de 4 jours toute la silice colloïdale était transformée, tandis qu'il fallait plus de 8 jours dans l'eau distillée.

On constate toutefois qu'on trouve plus de silice volumétriquement que par pesée. Ceci tient à l'attaque du verre des récipients dans lesquels on a laissé les solutions. Cette attaque est telle que pour le dosage de la silice colloïdale, que nous allons indiquer par la suite, nous devons employer le bicarbonate de sodium en poudre car ce sel en solution apporterait de la silice prise au récipient en verre.

Dosage de la silice colloïdale. — Le dosage colorimétrique de la silice au moyen du molybdate d'ammoniaque ne décèle pas directement la silice à l'état colloïdal. Mais l'action du bicarbonate de sodium permet de transformer rapidement la silice colloïdale en silice ordinaire. Voici comment on doit opérer :

On prend 50 cc. d'eau qu'on additionne de $0^{gr},200$ de bicarbonate de sodium en poudre. Toute solution de ce sel dans l'eau attaque, comme nous l'avons dit, assez rapidement le verre des vases et apporte un complément de silice qui trouble le dosage. On place ce mélange dans une capsule de platine et on porte le tout au bain-marie bouillant pendant une heure. Après ce temps on introduit dans la capsule avec de l'eau additionnée de $2^{cc},4$ d'acide sulfurique normal et on laisse refroidir. On complète le volume à 50 cc., on ajoute 2 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque et 4 gouttes d'acide sulfurique au 1/2 et on fait le dosage au colorimètre. On a ainsi la silice totale. Comme par un précédent dosage on a obtenu la silice non colloïdale la différence entre ces deux chiffres donne la silice colloïdale.

L'emploi du platine est absolument nécessaire pour éviter l'introduction accidentelle de silice.

Le séjour au bain-marie bouillant pendant une heure est indis-

pensable. Voici les résultats obtenus en traitant la solution de silice colloïdale à 140 mgr. avec des temps variables d'ébullition.

Temps d'ébullition.	SiO^2 trouvée colorimétriquement.
15 minutes	97 mgr.
30 —	130 —
60 —	140 —

Dosage de la silice dans les eaux de sources. — Jusqu'ici, tous les dosages de silice faits colorimétriquement avec les eaux de sources ordinaires ont donné les mêmes résultats que par le procédé par pesée. Nous n'avons pas trouvé de silice colloïdale dans ces eaux. Ceci se comprend puisque ces eaux contiennent du bicarbonate de chaux en suffisante quantité pour que, en quelques jours, toute la silice colloïdale soit transformée en silice ordinaire. Le temps de séjour des eaux souterraines dans l'eau est suffisant pour que cette transformation totale ait lieu.

Action de l'eau chargée d'acide carbonique sur le sable. — Nous avons fait agir de l'eau distillée et de l'eau chargée de gaz carbonique sur du sable de Seine lavé.

Dans les allonges nous avons mis 400 grammes de sable et 1 litre d'eau. Nous avons fermé ces allonges et agité le sable et l'eau pendant 24 heures. Le liquide est filtré jusqu'à ce qu'il soit absolument clair et la silice y est titrée colorimétriquement et par pesée.

	Eau distillée.	Eau distillée chargée de gaz carbonique.
	mgr	mgr
Alcalinité en chaux	23,0	260,0
Dosage colorimétrique de SiO^2.	3,7	3,1
Dosage pondéral de SiO^2	3,8	4,2

D'après le dosage pondéral on pourrait croire que dans l'eau chargée de gaz CO^2 il y a un peu de silice colloïdale. La dose de silice trouvée est trop faible pour être en droit de tirer une telle conclusion.

Les sables de Seine sont très calcaires et la silice se dissout plus difficilement.

Dans les sables de la Loire, très peu calcaires, la solubilité de la silice est plus grande.

	Eau distillée (mgr. par litre).	Eau distillée chargée de gaz carbonique (mgr. par litre).
Alcalinité en chaux	28,0	152,0
Silice non colloïdale	14,0	42,4
Silice totale	14,0	42,4

Il ne semble pas y avoir de silice colloïdale dans cette solution.

Action du bicarbonate de sodium sur le verre des vases. — On fait bouillir pendant 15 minutes 50 cc. d'eau avec 2 cc. de bicarbonate de sodium à 10 0/0 dans un vase en verre « Pyrex » et dans un vase en boro-mica.

Le dosage colorimétrique dans ces deux eaux a fourni 10 mgr. de SiO^2 par litre.

Conclusions. — Le dosage colorimétrique de la silice au moyen du molybdate d'ammoniaque donne des résultats plus rapidement que la méthode par pesée. Il permet, en outre, de différencier la silice colloïdale de la silice ordinaire.

Nous étudions actuellement les influences qui permettent à la silice colloïdale de reprendre la forme non colloïdale et réciproquement.

Jusqu'ici, les eaux ordinaires, que nous avons analysées, ne contenaient pas de silice colloïdale.

L'ANALYSE DES GAZ COMBUSTIBLES

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 23 Mai 1922.

Par M. Enrique HAUSER

Ingénieur en chef des Mines, Membre de l'Académie royale des Sciences de Madrid.

Mesdames, Messieurs,

Je dois avant tout remercier le Collège de France et spécialement son savant Professeur, M. Moureu, de l'honneur qu'ils m'ont fait en m'invitant à faire cette Conférence. Tout de même, je dois dire que je n'aurais pas osé accepter de vous adresser la parole de cette chaire où des savants si éminents m'ont précédé, si je ne comptais pas d'avance sur votre bienveillance que je connais depuis longtemps. En effet, je ne peux pas oublier l'aimable accueil que MM. Berthelot et Vieille me firent au Laboratoire des poudres et salpêtres il y a dix-sept ans, ainsi que M. Le Châtelier et M. Chesneau à l'Ecole des Mines quand je suis venu en France perfectionner mes études sur les explosifs et le grisou. C'est donc sous ces bons auspices que je vais commencer mon discours.

* * *

L'analyse des gaz combustibles étudiée, au point de vue général, est un problème plein de difficultés, à cause du grand nombre de gaz qui souvent composent les mélanges dont ils sont formés. En effet, si l'on jette un coup d'œil sur le tableau de classification de ces gaz, au point de vue chimique, on observe que les gaz compris dans ce tableau correspondent à peu près à ceux du gaz d'éclairage épuré, et que l'on n'a pas indiqué les composés sulfurés, entre autres, qui proviennent de la distillation des charbons oxygénés et des schistes bitumineux très souvent sulfurés. Or,

pour pouvoir purifier un gaz, il faut bien connaître les corps qui le souillent, ce qui nous montre le besoin d'étudier l'analyse des gaz bruts comme base de l'utilisation des produits de distillation des combustibles minéraux. Maintenant, si, pour faire l'analyse de l'ensemble de ces gaz, on ne s'attachait qu'à leurs propriétés chimiques, le nombre des gaz compris dans chacun des huit groupes de cette classification chimique serait assez grand, dans quelques-uns, pour rendre vraiment difficile leur séparation. Voici pourquoi je crois indispensable, dans ce but, de s'adresser à des propriétés générales d'ordre physique qui nous permettent de séparer ces gaz en deux ou plusieurs séries de groupes parallèles, ce qui diminuera grandement la difficulté de l'analyse.

C'est donc un essai de méthode générale pour l'analyse des gaz combustibles qui formera la trame de cette Conférence, que je tâcherai d'éclairer au moyen de quelques exemples d'application, avec leurs conséquences. Les travaux de Bunsen, Regnault, Doyère, Berthelot et Le Châtelier, entre autres que je signalerai à leur place, ont servi de base à mes recherches, faites dans le but de combler quelques lacunes, pour me permettre de réunir, sous un même ensemble, les matériaux éparpillés.

Avant d'entrer en matière je dois dire que, comme le progrès scientifique n'a pas de dernier mot, je ne prétends tout au plus que dire l'avant-dernier.

Je vais d'abord exposer les diverses propriétés physiques qui ont été utilisées pour l'analyse des gaz; ensuite ce seront quelques propriétés physico-chimiques, desquelles on peut tirer un grand parti dans le même but. L'étude des méthodes chimiques d'analyse des gaz fera leur suite et, de même qu'après l'exposé des diverses classes de propriétés je tâcherai de déduire un ensemble synthétique de leur utilisation, à la fin de l'exposé des méthodes chimiques, je ferai voir comment, par l'emploi combiné des diverses méthodes, on peut pousser plus avant nos connaissances sur ces matières.

Il est une règle bien connue, mais très souvent oubliée, que l'analyse qualitative doit toujours précéder les déterminations quantitatives, mais si cette recommandation est importante pour l'analyse en général, dans le cas des gaz où leur présence n'est indiquée dans l'analyse que par une variation de volume, le contrôle qualitatif de l'existence d'un gaz, peut non seulement abréger les méthodes, mais éviter des erreurs grossières dont je parlerai dans la suite.

Je commence donc par l'étude des propriétés physiques des gaz.

Méthodes physiques d'analyse.

Dans ces méthodes on utilise certaines propriétés physiques pour reconnaître ou doser les gaz combustibles, sans les détruire.

Odeur. — Si on voulait appliquer directement nos sens pour des recherches sur les gaz, on n'obtiendrait que des résultats bien médiocres, car à l'exception de l'odeur, qui peut nous faire déceler certains gaz (hydrogène sulfuré, anhydride sulfureux, acétylène, mercaptans, etc.) en petites quantités difficilement mesurables par des procédés chimiques, il nous faudra recourir à des méthodes indirectes pour les utiliser.

Analyse spectrale. — Ainsi, les différences de couleur qui nous permettraient de les voir ne deviennent pratiquement applicables qu'au moyen de l'analyse spectrale, par l'étude des spectres d'absorption et d'émission de ces gaz.

Spectre d'absorption. — Ces spectres s'observent en faisant passer la lumière à travers le gaz contenu, par exemple, dans un tube fermé aux deux bouts par des glaces (verre ou autre matière convenable) à faces parallèles et sous une épaisseur considérable, sous une forte pression, ou sous forme liquide. On peut faciliter ces conditions si la lumière employée pour leur examen appartient à l'extrême ultraviolet.

Au moyen de ces spectres, Cornu et Janssen ont été les premiers à contrôler la composition de l'atmosphère terrestre dans les hautes régions. L'analyse spectrale est aussi utilisée avec succès pour la recherche toxicologique de l'oxyde de carbone dissous dans le sang (combiné à l'hémoglobine).

Comme cette méthode d'analyse n'altère pas la composition des gaz soumis à son examen, une étude approfondie pourrait aboutir à des résultats intéressants.

Spectres d'émission. — Si l'on rend lumineux les gaz par le passage d'un courant électrique, l'analyso spectrale de la lumière émise peut servir à les caractériser dans beaucoup de cas. Cette méthode est employée avec succès dans le cas des gaz simples, car pour les gaz composés, à l'exception de l'ammoniaque qui présente un spectre caractéristique de bandes, les gaz exothermiques se décomposent dans le tube Plucker dans leurs éléments constituants, et seuls peuvent être observés les gaz endothermiques tels que l'oxyde de carbone, le cyanogène et l'acétylène qui, en même temps que les spectres de leurs éléments, présentent un autre spectre caractéristique.

Cette méthode est la seule qui ait pu être appliquée, en combinaison avec celle des spectres d'absorption, à l'étude de l'atmosphère des astres et, toute seule, pour l'analyse qualitative et quantitative des gaz rares de l'air. En effet, si l'on combine cette méthode avec la séparation physique de ces gaz, une fois que l'on s'est assuré, par l'observation de son spectre, que le gaz séparé est pur, si l'on connaît le volume du tube qui le contient et la pression du gaz enfermé, on peut déduire sa quantité.

Dans certains cas, et par des méthodes spectrophotométriques, MM. Moureu et Lepape ont pu doser quantitativement le krypton et le xénon dans l'argon (1).

Spectres de rayons positifs. — Ces rayons, découverts en 1886 par Goldstein, et dont la déviation par le champ magnétique fut étudiée par Wien, ont permis à J. J. Thomson de découvrir une méthode d'analyse élémentaire des gaz, en les fractionnant dans leurs atomes ou molécules; c'est en combinant les déviations des rayons positifs dues à deux champs, l'un électrostatique et l'autre magnétique, que ce savant est parvenu à projeter sur un écran, sous forme de paraboles, les trajectoires des rayons dus à chacun des éléments du gaz (2).

Dernièrement, F. W. Aston a perfectionné cette méthode et, au moyen d'un appareil très ingénieux, il a réussi à combiner les deux déviations, électrostatique et électromagnétique, des rayons positifs, pour faire converger, sur une même ligne, celles appartenant aux éléments de masse égale, ce qui lui a permis de classifier les éléments gazeux sous forme d'un spectre d'après leurs masses respectives (3).

Pouvoir réfringent. — La différence des indices de réfraction des gaz permet de les caractériser dans certains cas; si l'on connaît les gaz qui entrent dans la composition d'un mélange, et si la proportion de l'un d'entre eux seulement varie, on peut déduire sa quantité.

Pour utiliser cette propriété optique, on ne mesure pas les indices de réfraction des gaz, mais leurs différences avec celui d'un gaz connu. Comme point de repère, on se sert des figures d'interférence produites en faisant converger, sous un angle très aigu, deux rayons lumineux provenant d'une même source, et dont chacun passe à travers l'un des tubes à bouts fermés par des

(1) *C. R.*, 3 avril 1922.

(2) J. J. Thomson, *Rays of Positive Electricity and their application to Chemical Analyses*, 1913.

(3) F. W. Aston, *Isotopes*, 1922.

glaces parallèles, contenant les gaz à comparer. Si les rayons procèdent d'une fente, les figures d'interférences seront des bandes parallèles qui viendront se former sur un plan quelconque; pour les faire se former sur le plan de repère, Lord Rayleigh, qui a imaginé cet appareil, faisait varier la pression du gaz connu (1), dispositif qui a été simplifié par Haber et Lowe par l'emploi d'un miroir qui fait dévier convenablement l'un des rayons et dont la mesure de la déviation permet de déduire la différence des indices de réfraction ou la teneur du gaz cherché. Cet appareil est dénommé interféromètre.

Cette méthode permet de connaître avec exactitude la teneur d'un mélange de deux gaz dans des limites très étendues et a été appliquée avec succès au dosage du méthane dans l'air des mines (la composition de celui-ci, dépourvu d'acide carbonique, étant supposée constante) (2). Dernièrement, G. Chaudron a fait une application très intéressante de l'interféromètre à l'étude des réactions réversibles de l'oxyde de carbone sur les oxydes de fer (3), qui lui permettait de connaître à chaque instant la composition en CO et CO^2 du mélange gazeux qui circulait sur l'oxyde de fer placé sur une nacelle contenue dans un four électrique tubulaire.

J'indiquerai plus loin comment j'ai utilisé l'interféromètre pour l'analyse rapide d'un gaz naturel.

Après les méthodes d'optiques, nous étudierons la méthode gravimétrique.

Densité. — L'observation de petites différences de densité entre l'azote chimique et l'azote de l'air, a fait soupçonner à Lord Rayleigh l'existence d'un nouveau gaz dans l'air, travail qui, poursuivi avec Ramsay, s'est terminé par la découverte de l'argon.

La densité d'un gaz peut le caractériser dans certains cas; c'est ainsi que l'hydrogène, qui pèse environ 90 milligrammes par litre, doit entrer dans tout mélange gazeux pesant moins du double, qui est le poids par litre du gaz le plus léger après lui (l'hélium). Par cette raison la pureté de l'hydrogène est déterminée très souvent

(1) *The Experimental study of gases by* M. W. Travers, 1901, p. 292.

(2) D'après A. Burrell et F. M. Seibert (*The Sampling and examination of mines gases and natural gas*, 1913) comme la composition de l'air de mine n'est pas constante, pour chaque diminution de 1 0/0 dans la teneur en oxygène on aura calculé 0,16 0/0 de méthane en excès.

(3) Thèse doctorale sur l'étude des réactions réversibles de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur les oxydes métalliques, 1921, Masson et Cie, Paris; et *Ann. Chim.* n° Sept.-oct. 1921.

dans l'industrie par l'appareil Schilling (modification de celui de Bunsen pour déduire la densité des gaz de leur vitesse d'écoulement); or, comme dans ce cas la mesure du gaz est faite sur l'eau, dont la vapeur, neuf fois plus lourde que l'hydrogène, vient saturer ce gaz, il faut tenir en compte ce fait pour obtenir des résultats exacts. Cette cause d'erreur a été soigneusement étudiée par F. Bourion et Ch. Courtois (1).

De même qu'Archimède put, le premier, par la connaissance des densités, faire l'analyse de l'alliage d'or et d'argent de la couronne du roi de Syracuse, on peut déduire, par la densité d'un mélange de deux gaz connus, la proportion de ceux-ci. Une intéressante application de ce procédé a été faite par O. Pfeiffer pour la détermination de la teneur en éthylène et benzène impurs dans le groupe des hydrocarbures absorbés par l'eau de brome (2). Pour la détermination industrielle de la densité des gaz j'ai imaginé un appareil très simple (*fig.* 1) qui consiste en un aéromètre surmonté d'une boule creuse en verre, le tout étant placé sous une cloche où circule le gaz que l'on examine; les variations de densité se lisent sur la tige de l'aréomètre (3).

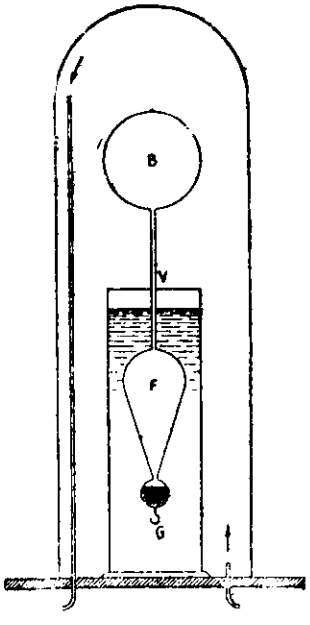


Fig. 1.

Les propriétés des gaz en mouvement peuvent nous fournir aussi des moyens d'analyse.

Viscosité. — Tandis que le temps d'écoulement à travers un orifice en mince paroi, pour une même différence de pression, est proportionnel à la racine carrée de sa densité, le temps d'écoulement d'un gaz à travers un long tube capillaire est, dans les mêmes conditions, indépendant de sa densité, et proportionnel au coefficient de frottement intérieur de ce gaz, ou *viscosité*.

Pour se faire une idée du contraste de ces propriétés, nous plaçons à la suite, pour divers gaz, les racines carrées de leurs

(1) *C. R.*, 1919. — *Ann. Chim.*, juillet-août, 1921.
(2) G. Lunge, *Ann. Chim. Ind.*, vol. I., p. 336-337.
(3) *Anales de la Sdad. Española de Física y Química*, Febrero, 1920. *Chimie et Industrie*, 1921, p. 180-80 D.

densités δ et leurs viscosités η par rapport à celles de l'hydrogène :

	$\sqrt{\delta}$	$\eta/0,44$
Hydrogène	1,00	1,00
Azote	3,74	1,985
Oxygène	4,00	2,27
Acide carbonique	4,69	1,72

Basé sur l'application de ces différences, le Dr Dommer a imaginé un appareil pour l'analyse des gaz des fumées. Dans ce but il fait circuler, d'une part de l'air, et de l'autre le gaz à analyser, riche en acide carbonique, le long de deux tuyaux semblables, dans l'intérieur desquels ils passent d'abord par un tube capillaire et ensuite à travers un diaphragme placé un peu plus loin. La différence de pression mesurée dans les espaces compris entre chaque tube capillaire et son diaphragme, est proportionnelle à la différence de densité et de viscosité entre les gaz comparés ; un micromanomètre pouvant enregistrer la proportion de CO^2 indique directement cette différence de pression (1).

Diffusion. — La diffusion des gaz à travers une paroi poreuse, c'est-à-dire l'*effusion*, a été appliquée premièrement par Graham pour la séparation des gaz, sous le nom d'*atmolyse*. Les travaux de F. G. Donnan (2) ont montré que le temps d'effusion d'un gaz est lié à sa densité et à sa viscosité, par une relation qui peut être représentée par la formule $t = a\sqrt{P} + b\mu$, dans laquelle μ est la viscosité du gaz par rapport à celle de l'oxygène, b une constante, a un facteur dépendant de la grandeur de l'orifice et P le poids atomique du gaz considéré.

Cette propriété a été utilisée par Bunsen (3) pour résoudre le problème de l'analyse des mélanges gazeux, équivalents dans leur combustion, tels que $H^2 + C^2H^6 = 2CH^4$, mélange dont nous parlerons plus longuement dans les analyses par combustion. La méthode de Bunsen consiste à soumettre le gaz à l'effusion sur l'air atmosphérique et à déterminer dans le résidu, par une seconde analyse, si le rapport des constantes de la combustion a subi un changement par suite de l'effusion. Cette propriété des gaz a été utilisée par Ramsay et Lord Rayleigh pour montrer que

(1) Izart, *Chaleur et Industrie* (7), 1920, p. 433-436 ; L. Maugé, *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1921, p. 1248.

(2) *Phil. Mag.* 1900 ; voyez *The Experimental Study of gases*, par M. W. Travers, p. 283.

(3) Bunsen, *Méthodes gazométriques*, 1858, p. 250-254.

l'azote de l'air est un mélange (1), par Ramsay, Collie et Travers pour la séparation des gaz rares de la clévéite (2). Dernièrement, Aston l'a essayée pour la séparation des isotopes (3).

Il nous reste à considérer les méthodes physiques d'absorption des gaz, soit par *solubilité*, par *condensation* ou par *adsorption*, que nous allons étudier successivement.

Solubilité. — L'étude faite par Bunsen de la solubilité des gaz dans les liquides, et spécialement dans l'eau et dans l'alcool éthylique, et sa variation avec la pression et la température, lui a permis de déduire les coefficients de solubilité, sur la connaissance desquels il a fondé, sous le nom d'analyse absorptiométrique, une nouvelle méthode d'analyse des gaz. Au moyen de trois traitements successifs d'un volume connu du gaz par un volume également connu de liquide, et la mesure du volume résiduel de gaz après chaque absorption, on peut déduire : 1° La nature de deux gaz qui constituent le mélange, caractérisés par leurs coefficients de solubilité; et 2° la proportion de chacun d'eux (4). Cette méthode a été appliquée par Bunsen à l'analyse des mélanges à combustion équivalente dont nous avons parlé précédemment (5); presque à la même époque (1857), Berthelot (6), dans le but d'analyser les mélanges de gaz produits par hydrogénation des carbures, a appliqué la méthode des solubilités pour séparer les gaz, ou plutôt les concentrer dans les résidus successifs de leur traitement par de l'alcool absolu, duquel il finissait par extraire la plupart des gaz dissous en le diluant dans son volume d'eau. Les différentes fractions du mélange étaient ensuite analysées par des méthodes chimiques.

Malgré les simplifications dans le calcul apportées par Berthelot dans ce procédé (7), l'introduction, dans la pratique courante du laboratoire, des basses températures, qui permettent de séparer les gaz plus complètement par liquéfaction que par solution, a laissé un peu de côté ce procédé; tout de même, on comprend facilement que si l'on refroidit l'alcool absolu, comme la solubilité

(1) *Phil. Trans.*, 1895, p. 186-187.

(2) *Experimental Study of gases by* M. W. Travers, 1901, p. 289.

(3) Aston, *Isotopes*, 1922, p. 39-41 et 127-129.

(4) Bunsen, *Méthodes gazométriques*, 1858, p. 199 et suivantes.

(5) Bunsen, *loc. cit.*, p. 195-198.

(6) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **51**, p. 62. *Les Carbures d'hydrogène*, 1901, t. 3, p. 59 et suiv. *Traité Pratique de l'analyse des gaz*, 1906, p. 453.

(7) Le mélange gazeux est agité, non avec son vol. d'alcool, mais avec un volume tel qu'après l'absorption, le volume d'alcool soit égal au volume du gaz non dissous sous la même pression, *Loc. cit.*

dans ce liquide des gaz facilement liquéfiables augmente plus rapidement que celle des gaz volatils, si l'on abaisse à — 30° C. la température de l'alcool, comme la tension de sa vapeur n'est, à — 20° C., d'après Regnault, que de $3^{mm},4$ (contre $5^{mm},8$ pour le benzène), que cette vapeur est facilement séparable des gaz non dissous par le chlorure de calcium fondu, l'on comprend aisément que le dernier mot ne soit pas dit sur la méthode de séparation ou concentration des gaz par solubilité.

Du reste, cette méthode est couramment employée pour déceler dans les gaz naturels la présence des vapeurs d'essence, qui sont assez solubles dans les huiles plus lourdes et dans l'alcool (1).

Pour ma part je dois dire que j'ai utilisé la propriété de la solubilité des gaz dans une méthode pour la recherche et le dosage des gaz combustibles dissous dans les eaux minérales à l'exclusion des autres gaz (2). Pour extraire les gaz combustibles dissous dans l'eau, je pars de la considération suivante : si l'on introduit l'eau qui contient un gaz dissous dans une atmosphère qui ne le contient pas, ce gaz se dégage presque en totalité, jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre la pression partielle du gaz dégagé et celle du gaz qui reste dissous. Or, si nous avons la précaution d'ajouter à l'eau minérale un peu de lessive alcaline, pour fixer les acides carbonique et sulfhydrique dissous et au besoin du plombate alcalin pour décomposer l'oxysulfure de carbone, il se dégagera seulement l'hydrocarbure gazeux (généralement méthane) qui viendra se mélanger à l'air avec lequel on aura agité l'eau, mélange gazeux qu'il suffira de conduire à un grisoumètre pour pouvoir apprécier de suite, par combustion, la présence ou l'absence des gaz combustibles. Il n'y a pas de place ici pour répéter la description que j'ai faite de ce procédé dans le Mémoire original, et je dirai seulement que je l'ai appliqué avec succès au dosage des gaz combustibles dissous en opérant comme suit. Un tube gradué à deux robinets, pour prise d'échantillons de gaz, est rempli d'abord avec de l'air propre, que l'on déplace ensuite partiellement (de deux à quatre cinquièmes) au moyen de l'eau que l'on étudie. Après avoir fermé les deux robinets, on lit les volumes respectifs de l'air et de l'eau, et l'on agite pendant 15 minutes, avec immersion fréquente dans de l'eau à température constante.

(1) Un volume d'alcool dissous à 0° C. ; $0^{vol},52$ de CH^4 ; $1^{vol},5$ de C^2H^6 ; 6 vol. de C^3H^8 et 18 vol. de C^4H^{10}.

(2) *C. R.*, 1914, *Ann. de la Soc. Esp. de Fis. y Quim.*, 1913-1914.

Soient : V le volume de l'eau employée pour l'essai ;
v le volume de l'air employé pour l'essai ;
w le volume du gaz combustible extrait ;
p pression partielle du gaz combustible extrait ;
P pression de l'air (H-f) au moment de commencer l'essai ;
s coefficient de solubilité du gaz combustible.

Comme l'extraction se fait à volume constant, il est facile de voir que :

$$p = \frac{w}{v} P$$

Le volume W du gaz combustible existant dissous dans l'eau, est égal à $w + V\,sp$, et, si l'on ne connaît pas le coefficient de solubilité du gaz combustible dans l'eau minérale, il faudra faire deux extractions successives pour le déduire. Si l'on appelle w' le volume du gaz combustible provenant de la deuxième extraction, nous aurons pour la valeur de W :

$$W = w + w' + \frac{w'^2}{w - w'}$$

C'est ainsi que l'on agit avec les eaux riches en gaz combustibles dissous.

Or, par l'application de ce procédé à la détermination de la solubilité des gaz combustibles, j'ai trouvé que la différence (pour le méthane) entre sa solubilité dans l'eau pure et celle qu'il a dans l'eau contenant 1,1 mols. gr. de sels par litre, est négligeable (0,460 au lieu de 0,474 à 6°,4 pour le méthane) ce qui m'a permis d'utiliser la formule ci-dessus sous la forme suivante $W = w\left(1 + \frac{V}{v} s\right)$ pour les eaux pauvres en gaz combustibles dissous, en faisant une seule extraction.

Cette méthode appliquée à diverses sources espagnoles, m'a donné les résultats suivants :

Nom de la source	Température de la source	Volume de CH^4 par litre à 0° 760 mm.	Nombre d'extractions par analyse
Tona Roqueta.....	14°5	14,30 cc.	2
Arechavaleta.....	18,5	2,00	1
Fuente Amarga (Chiclana)...	19,0	0,99	1

La contraction mesurée dans les essais des deux dernières sources était de 1cc,3. Toutes ces eaux contenaient en outre comme gaz dissous du SH^2, CO^2 et N.

Application des basses températures. — Les basses températures peuvent être appliquées avec succès pour la concentration ou la séparation des gaz combustibles comme complément des méthodes chimiques d'analyse. Si les moins basses températures peuvent être utilisées, comme nous avons déjà dit, à augmenter la solubilité des gaz ou leurs différences de solubilité, les très basses températures nous permettent de séparer facilement les gaz par leurs différences de *volatilité* ou *d'adsorption*.

Les différences de volatilité ont été employées d'abord par Ramsay et Travers (1) pour la séparation des gaz rares de l'air, puis par Moissan pour la purification des gaz. Appliquées plus tard par F. Heyman (2) dans ses recherches sur l'oxyde azoteux des chambres d'acide sulfurique et reprise ensuite par E. Erdmann (1910) pour la séparation des gaz combustibles, cette méthode a été mise au point dans toute sa généralité par MM. Lebeau et Damiens (3) à l'école de Pharmacie de Paris. Je ne m'étends pas maintenant sur ce procédé, car j'aurai à y revenir longuement quand je parlerai des méthodes combinées d'analyse.

La séparation des gaz par *adsorption* découle du fait observé par Fontana de l'adsorption des gaz par le charbon de bois, et mis au point par Th. de Saussure (4), qui indiqua le premier le volume de gaz absorbé à la température ordinaire, mais c'est le professeur Dewar (1904) qui a fait connaître l'augmentation considérable de cette adsorption aux très basses températures, fait qui était à prévoir d'après les travaux de Favre, qui a montré (5) que cette adsorption se faisait avec dégagement de chaleur. Pour fixer les idées, nous dirons que le volume adsorbé dépend d'une part de la surface active (rapport de la surface au volume de l'adsorbant) et croît avec la pression beaucoup moins rapidement que si la loi de Henry était applicable; en effet, pour l'acide carbique la quantité adsorbée (x) est proportionnelle à $\sqrt[3]{P}$ et en général $x = KP^{\frac{1}{n}}$, K étant une constante (6).

L'emploi de ces deux dernières méthodes a permis la séparation des gaz rares de l'air, qui, à défaut d'affinités chimiques, obli-

(1) M. W. Travers, *The experimental study of Gases*, 1901.
(2) W. Hempel, *Gasanalytische methoden*, 1913, p. 120.
(3) *C. R.*, 1913 et *Bull. Soc. Chim.*, 1913.
(4) *Bibliothèque britannique*, 1812, p. 299, d'après le *Dict. Chim* de Wurtz, pag. 748, Carbone.
(5) *C. B.*, 1851, t. 39, p. 729; *Ann. Chim. Phys.*, 1874, t. 1, p. 209.
(6) Voyez A. W. Stewart, *Some Phys. Chem. Sc.*, Adsorption.

geaient à recourir aux propriétés physiques pour leur analyse. Par la même raison, dans le cas où le manque de différences de propriétés chimiques de deux gaz combustibles empêchera une séparation chimique facile, l'emploi de basses températures nous permettra d'obtenir une séparation ou une concentration préliminaire de l'analyse chimique ainsi que je l'expliquerai plus loin.

Conductibilité calorifique. — Quoique la détermination de cette constante pour les gaz ne soit pas chose facile, celle de sa valeur relative peut être rendue pratique dans certaines conditions.

C'est un fait connu que si l'on remplit d'hydrogène presque pur le réservoir d'un grisoumètre, le courant électrique nécessaire pour porter à l'incandescence le fil de platine est plus élevé, de 50 0/0 environ, que si le grisoumètre contenait de l'oxygène. Dans ce cas, le phénomène se complique par la convection et le rayonnement sans compter les effets d'ionisation dus au rougissement du fil et à la différence de potentiel entre ses deux extrémités.

C'est, sans doute, en prenant pour point de départ la méthode de Schleiermacher que des appareils ont été construits dans ce but. En effet, si l'on fait circuler un gaz à vitesse constante dans un tube dans l'intérieur duquel est placé un fil de platine (ou de nickel) traversé par un courant électrique d'intensité constante, et si l'on déduit la température de ce fil de sa résistance électrique, on aura un moyen de comparaison. Par la circulation du gaz on aura réduit la perte relative par convection, et, si le tube est métallique et bien poli, les pertes par rayonnement seront aussi réduites, et la température du fil sera alors inversement proportionnelle à la conductibilité calorifique du gaz qui circule, soit au produit de sa viscosité par sa chaleur spécique à volume constant.

Ce dispositif a été employé par Weaver et autres (1), et dernièrement par la firme Siemens et Halske (2); si l'on donne au pouvoir conducteur de l'air la valeur relative 100, on obtient 700 pour H; 101 pour N; 101 pour O; 34 pour SO^2; 96 pour CO et 59 pour CO^2.

Comme on le voit, le CO^2 a un pouvoir conducteur très différent de l'air, tandis que les éléments de l'air et le CO présentent des valeurs à peu près égales, ce qui permet à cet instrument la

(1) *Journ. Ind. and. Eng. Chem.*, 1920.
(2) *Chem. Zeit.*, 1922, p. 436, d'après *Ann. Chim. An.*, 1922, p. 215.

mesure directe du CO^2 contenu dans les gaz de la combustion d'un four.

D'autres propriétés physiques, d'un usage moins général pour l'analyse des gaz combustibles, pourraient encore être citées.

Méthodes physico-chimiques d'analyse.

Ces méthodes se basent sur l'observation de certains phénomènes physiques que présentent les gaz combustibles au moment de leur combustion.

Les pouvoirs éclairant et calorifique d'un gaz peuvent servir parfois non seulement pour les caractériser, mais le plus souvent à nous donner des renseignements très utiles sur les variations dans la teneur de certains composants d'un gaz industriel.

Pouvoir éclairant. — Tandis que le pouvoir éclairant des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est pratiquement nul, celui qui provient de la combustion des hydrocarbures est d'après Lewes (1), en carcels par mc. à l'heure, le suivant :

Méthane		3,5	Propane		40
Gaz de	Paris	9,6	Ethylène		49
	Londres	11,5	Butylène		86
Ethane		25,0	Acétylène		168

Or, comme d'après les expériences de H. Bunte (2), l'on déduit qu'un demi-millième de volume de vapeur de benzène, en plus, dans le gaz d'éclairage (équivalent à celui de Londres) suffit à élever d'environ 6 0/0 son pouvoir éclairant, il est facile de comprendre la sensibilité des méthodes basées sur la mesure de cette propriété.

Pouvoir calorifique. — La détermination du pouvoir calorifique d'un gaz peut être, dans certains cas, plus sensible aux différences de teneur que son analyse volumétrique. En effet, si l'on compare le pouvoir calorifique par mc. à 0° et 760 mm. de quelques gaz secs, en supposant la vapeur d'eau condensée, qui est la mesure directe donnée par le calorimètre, on voit par les valeurs suivantes :

Oxyde de carbone	3,072 Cal.
Hydrogène	3,108
Méthane	9,717

(1) *The Engineer's Year Book,* 1900, p. 636.

(2) *Jour. f. Gasbeleuch.*, t. **36**. Voyez *The Chemistry of gaz Manufacture by* W. J. Atkinson Butterfield, 3e éd., 1904, p. 233.

que, tandis que les quantités de chaleur dégagées par la combustion du CO et H ne diffèrent de leur moyenne que de 0,58 0/0, la chaleur produite par le méthane est de 3,11 fois plus grande que cette moyenne. L'on voit de suite que, s'il s'agit de faire l'analyse d'un gaz Dowson de composition telle que $CO^2 = 6$; $CO = 24$; $H = 20$; $CH^4 = 1,5$; $N = 48,5$, en vue de calculer son pouvoir calorifique, comme la détermination *exacte* d'un si petit volume de méthane n'est pas chose facile, en présence d'une quantité relativement si grande d'oxyde de carbone, pour un chimiste peu expérimenté, on aurait plus d'exactitude à mesurer directement son pouvoir calorifique. En effet si, après avoir absorbé l'acide carbonique, l'on profite de l'explosion produite dans l'eudiomètre avec excès d'air pour mesurer la chaleur dégagée dans cette combustion, et si l'on calcule l'azote contenu dans ce gaz, on pourra déduire de l'élévation de température, par rapport au volume de gaz combustible, la teneur en méthane avec une sensibilité près de 5 fois plus grande (7 0/0 au lieu de 1,5 0/0) que par l'analyse chimique rapportée au volume total (1).

Le calorimètre de H. Strache, où la chaleur produite par l'explosion d'un gaz est absorbée par une enveloppe d'air, qui forme le réservoir d'un thermomètre à gaz, paraît bien se prêter à cette méthode d'analyse thermique.

Limites d'inflammabilité. — Pour qu'un mélange d'air et de gaz combustible donne lieu à la propagation de la flamme à travers sa masse, il faut que le pourcentage du gaz combustible dans le mélange soit compris entre certaines limites, qu'on appelle limites d'inflammabilité. Le pourcentage minimum de gaz représente la limite inférieure, et le maximum de pourcentage la limite supérieure.

L'application de la limite inférieure d'inflammabilité au dosage de petites quantités de grisou contenues dans l'air de mine a été faite, d'abord, par l'américain Th. Shaw, qui, en mesurant la quantité de méthane qu'il fallait ajouter à cet air pour le rendre inflammable, déduisait, par différence, le méthane qu'il contenait déjà. Ce principe a été développé par le savant français H. Le Chatelier, au moyen de son éprouvette bien connue (2). Il a ensuite montré que le gaz combustible à ajouter au gaz dilué n'a pas besoin d'être le même que celui dont on cherche la teneur, pourvu que l'on connaisse sa limite inférieure d'inflammabilité, et que les

(1) En effet, $44 + (1,5 \times 3,11) : 45,5 = 107 : 100$.

(2) Le Chatelier, Sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité, *Ann. Min.*, 1891, 8e série, t. 19, p. 396.

teneurs n et n' des deux gaz dans le mélange au point d'inflammation sont reliées à leurs limites respectives L et L' par l'équation :

$$\frac{n}{L} + \frac{n'}{L} = 1$$

Cette formule étant applicable en général à tout mélange de deux gaz qui ne réagissent pas entre eux (comme le CO et H) (1) on déduit immédiatement que, si l'on connaît la limite inférieure d'inflammabilité L'' d'un mélange de deux gaz purs connus par leurs limites L et L', on peut faire par le calcul l'analyse *quantitative* de ce mélange en combinant l'équation précédente avec celle-ci : $n + n' = L''$.

Or, les limites d'inflammabilité des gaz varient principalement pour les causes suivantes :

1° Direction de propagation de la flamme ;

2° Diamètre du tube de l'éprouvette ;

3° Température du mélange.

C'est en précisant ces conditions, que l'on peut utiliser cette propriété des gaz combustibles, non seulement pour les doser, mais, dans certains cas, pour les caractériser ; ce que j'ai fait en tirant parti de la connaissance des deux limites d'inflammabilité d'un gaz ou pour mieux dire de leur rapport.

Pour me faire comprendre, je dois dire d'abord que dans mes expériences à ce sujet, j'ai toujours employé l'éprouvette Le Chatelier à robinet supérieur (*fig.* 2), dispositif qui simplifie beaucoup la manipulation de cet instrument parce que l'admission du gaz se faisant par le haut, une simple cuve d'eau profonde suffit à transformer l'éprouvette en une burette à gaz de qualités spéciales. Le diamètre du gros tube de la burette ne doit pas être inférieur à 40 mm. pour les gaz, ni d'après Wheeler et Whitaker, à 50 mm. pour les vapeurs (2).

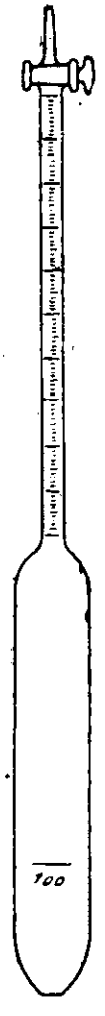


Fig. 2.

Pour la direction de l'inflammation, je dirai que la seule applicable à l'analyse des gaz, est descendante avec une inclinaison d'environ 45° pour la limite inférieure et tout à fait verticale pour

(1) Le Chatelier et Boudouard, Sur les limites d'inflammabilité de l'oxyde de carbone, *C. R.*, 1898, p. 1344.

(2) *Trans. Chem. Soc.*, 1917.

la limite supérieure, afin d'éviter toute rentrée d'air. A cette limite, on voit la flamme appliquée à l'orifice de la burette, par exemple dans le cas du méthane, descendre verticalement sous la forme d'un anneau lumineux en même temps qu'au-dessus de cet anneau l'on voit brûler avec une flamme pâle les produits de cette combustion imparfaite (CO et H).

L'influence de la température observée par moi, dans le cas du méthane mélangé à l'air saturé d'humidité, est indiquée dans le tableau suivant où l'on remarque l'influence de la tension de la vapeur d'eau sur la valeur des limites :

Température	Limite inf.	Diff. par 5°	Limite sup.	Diff. par 5°
10° C	5,95		13,45	
15, C	6,00	0,05	13,35	0,10
30, C	6,15	0,05	13,05	0,10

Les résultats obtenus par moi, à 15°, coïncident avec ceux de H. Le Chatelier pour la limite inférieure et avec ceux de M. J. Burgess et R. W. Wheeler (1) pour la limite supérieure en descendant. Pour obtenir des résultats exacts dans la détermination de la limite supérieure d'inflammabilité, il faut que le gaz combustible, plus ou moins dilué, que l'on examine, ne contienne pas d'oxygène ou que sa teneur en ce gaz soit connue.

Dans le tableau suivant sont indiquées les limites d'inflammabilité et leurs rapports pour quelques gaz combustibles :

	Limites		Rapport entre ces limites
	Inf.	Sup.	
Hydrogène	10,0	70,0	7,0
Oxyde de carbone	16,0	75,0	4,68
Ethylène	4,2	14,5	3,94
Acétylène	2,8	65,0	23,20
Méthane	6,0	13,35	2,23
Gaz d'éclairage (Variable)	8,5	25,5	3,0

(1) The Limits of inflammability of mixtures of methane and air, *Trans. Chem. Soc.*, 1914, t. **241**, p. 2593.

Par l'examen de ce tableau, on voit comment le rapport des limites permet de caractériser certains gaz combustibles, pourvu que leur dilution ne mette pas leur teneur au-dessous de la limite inférieure d'inflammabilité.

J'ai eu l'occasion d'utiliser cette méthode, en combinaison avec la détermination de l'indice de réfraction, pour faire rapidement, à la source, l'analyse du gaz naturel de Caldones (près de Gijon, aux Asturies, Espagne). M'étant assuré, par barbotage à travers l'eau de chaux, que le gaz ne contenait presque pas d'acide carbonique, dont l'indice de réfraction coïncide approximativement avec celui du méthane, l'interféromètre portatif Zeiss m'indiqua un contenu de 96 0/0 de ce gaz combustible ou d'un mélange équivalent d'hydrogène et d'un hydrocarbure plus lourd que le méthane. Le rapport des deux limites d'inflammabilité de ce gaz naturel, trouvé ensuite par moi, étant égal à 2,22, j'ai immédiatement conclu qu'il s'agissait de méthane presque pur à une teneur de 96 0/0.

Une analyse soigneuse faite plus tard, en appliquant les méthodes combinées que je décrirai par la suite, par absorption, combustion fractionnée, condensation fractionnée et combustion totale, me conduisit aux résultats suivants :

Acide carbonique	Traces
Hydrogène	0,46
Méthane	95,51
Ethane	2,14
Azote	1,89
Total	100,00

Vitesse de propagation de la combustion. — Si l'on fait sortir du méthane, contenu dans un réservoir, par un tuyau demi-capillaire, il est facile de voir que, si l'on augmente le débit, la flamme grandit d'abord puis s'éteint facilement par son propre souffle. Par contre, si le réservoir contient du gaz d'éclairage, l'extinction devient plus difficile, et plus encore dans le cas de l'hydrogène. Cette propriété peut servir à caractériser qualitativement un gaz dans certains cas mais se prête mal aux mesures quantitatives.

Entre les teneurs des limites d'inflammabilité, où la vitesse de propagation de la flamme est très petite, les divers gaz combustibles presentent un maximum de vitesse pour une teneur supérieure à celle de sa puissance maxima. Cette propagation s'observe mieux dans un tube horizontal que dans toute autre position; cependant les travaux de Bunsen, Mallard et Le Chatelier d'abord,

puis de Mason, Wheeler, Burgess, Parker, Payman entre autres, n'ont pas donné des résultats concordants (1).

Méthodes chimiques d'analyse.

L'analyse chimique entraîne la disparition des gaz en les faisant entrer dans une combinaison chimique solide ou liquide, ou bien en les transformant par combustion dans un autre gaz, qui à son tour peut être dosé par absorption.

L'analyse chimique des gaz peut se faire suivant deux méthodes: gravimétrique et volumétrique. Or, si l'on pense qu'un milligramme d'air occupe un volume d'environ 0,75 cc. et un milligramme d'hydrogène, près de 11 cc., l'on comprendra de suite l'avantage de la méthode volumétrique sur la méthode gravimétrique à cause de sa plus grande sensibilité; c'est pourquoi l'on donne, généralement, la préférence à la méthode volumétrique quitte à la compléter, dans certains cas, par des dosages gravimétriques. A part le dosage gravimétrique direct des vapeurs ou gaz condensés, ces dosages se font généralement, d'une manière indirecte, par la *volumétrie liquide* aux liqueurs titrées, qui a, dans certains cas (dosage du NH^3, SH^2, CO^2, SO^2), autant de sen-

(1) Le tableau suivant donne une idée approximative de l'ensemble des résultats :

Gaz	Vitesse maxima		Auteurs
	Teneur	Mtᵉ par sec.	
CH^4	9,52	0,67	Payman
C^2H^6	6,53	0,86	—
C^3H^8	4,71	0,82	—
C^4H^{10}	3,66	0,83	—
C^5H^{12}	2,92	0,83	—
CO	44,84	0,60	—
$CH^4 + H^2$	14,93	1,35	—
Gaz d'éclairage	17,00	1,27	Le Chatelier
H^2	40,00	4,37	—
H^2	36,03	5,03	Haward et Ottagawa
$CO + H^2$	45,92	3,15	Payman
C^2H^2	10,00	6,00	Le Chatelier
C^2H^2	8,09	2,82	Mason et Weeler

(Voyez *The Chemistry of Combustion by J. Newton Friend*, 1922, p. 81.)

sibilité ou plus encore que la *volumétrie gazeuse* et n'exige pas de si grand volumes de gaz que la gravimétrie directe.

L'analyse volumétrique des gaz, par voie chimique seule, ou combinée avec les méthodes physiques d'absorption ou condensation des gaz, s'appuyant sur la mesure de leurs volumes, il nous faudra décrire les principaux dispositifs employés dans ce but, après avoir fait un court exposé historique.

Historique.

L'analyse systématique des gaz combustibles ne commence qu'avec la découverte de l'oxygène par Priestley et l'institution de ses méthodes de manipulation et de mesure des gaz sur l'eau et sur le mercure, méthodes employées presqu'en même temps par Cavendish; cependant, ce n'est qu'après l'exposé par Lavoisier, en 1773, de sa théorie de la combustion, que nos connaissances sur ces analyses se développent.

En 1805, Gay-Lussac et Humboldt (1) publient un travail sur l'eudiométrie, puis étudient les conditions de combustion de l'hydrogène, en indiquant, pour ce gaz, les limites d'inflammabilité, comme un peu plus tard (1816) Davy l'a fait pour le méthane. Mais l'étude générale des gaz n'atteint tout son développement qu'avec Bunsen (1839-57), lequel, avec des appareils simples et des méthodes plus compliquées (2) que celles de ses continuateurs (car certains travaux d'analyse qui se feraient aujourd'hui en quelques heures, duraient alors des journées), expose les conditions générales qui président à ces analyses. Il s'occupe spécialement des gaz combustibles et trouve les quatre équations fondamentales dont nous parlerons plus tard. La base des méthodes de Bunsen était la mesure directe des volumes gazeux sur le mercure (à pression, volume et température variables) avec corrections de pression et température, et l'emploi de réactifs solides; Williamson et Russell perfectionnent ces appareils, pour se passer des corrections, et essayent l'emploi des réactifs liquides.

En 1849, Regnault et Reiset imaginent un appareil, avec tube laboratoire relié au tube mesureur qui travaille à volume constant par le rapport inverse des pressions, puis déduisent des formules

(1) *Journ. Phys.*

(2) Voyez Encyclopédie Frémy. — Analyse des gaz, par J. Ogier, p. 151 et suivantes.

d'application du calcul à divers problèmes d'analyse des gaz combustibles. L'appareil de Regnault a été perfectionné en France par Schlœsing et en Angleterre par Frankland et Ward d'abord, et dernièrement (1908) par Bone et Wheeler, qui sont parvenus à éviter les corrections de pression avec les gaz humides.

Presqu'en même temps que Regnault (1848-50), Doyère utilise le premier les pipettes Ettling pour faire les tubes laboratoire et de transvasement des gaz indépendants du tube mesureur dans l'appareil d'analyse qui porte son nom et dans lequel les corrections de pression et de température sont presque automatiques au moyen d'un régulateur spécial. Ces appareils, modifiés par Berthelot, ont été employés par lui dans ses belles études sur les gaz combustibles.

En 1872, Cl. Winkler fait connaître sa burette à deux branches fixes et Orsat décrit en 1875 (1) son appareil pour l'analyse rapide des gaz qui reproduit, sous une forme multiple et portative, celui de Schlœsing et Rolland décrit 7 années plutôt (2). Bunte, en 1877, imagine la burette qui porte son nom et W. Hempel, en 1877-80, fait connaître sa burette à laquelle il adapte une modification utile de la pipette Doyère.

En 1878, Lunge imagine son nitromètre, qu'il perfectionne ensuite et, en le combinant avec l'appareil correcteur du volume imaginé par Kreusler en 1884 et modifié par Lunge et Cl. Winkler en 1885, il arrive, en 1890, à réaliser son volumètre à gaz que j'ai eu l'occasion d'utiliser avec succès.

Il y a bien d'autres appareils pour l'analyse des gaz, mais ils ne diffèrent que par quelques détails de ceux, bien connus, que je viens de rappeler et ils sont basés sur les mêmes principes.

Mesure des volumes gazeux.

Laissant de côté le point de vue historique des divers appareils pour l'analyse des gaz, il y a lieu de les classer d'après leur manière de mesurer les volumes. Le volume, la pression et la température étant les trois variables à considérer, elles doivent servir de base à la classification.

Il y aura donc six cas à étudier d'après le tableau suivant où V, P, t, indiquent le volume, la pression et la température :

(1) *Ann. des mines*, Paris.
(2) *Ann. Chim.*, 1868.

	1°		2°		3°	
	Variable	Constante	Variable	Constante	Variable	Constante
a).....	V. P. t.	»	V. t.	P.	P. t.	V.
b).....	P. V.	t.	V.	P. t.	P.	V. t.

Le cas 1° *a*) est représenté par les appareils de Bunsen, et le 1° *b*) par les mêmes appareils avec enveloppe à température constante. Or, quoique les appareils à mercure du type Hempel soient considérés à pression constante, ils sont soumis aux variations de la pression atmosphérique, mais ces variations sont en général assez petites ainsi que celle de la température (même sans circulation d'eau) pour qu'il soit facile, par un moyen mécanique, de réduire à volonté le volume du gaz à la pression et à la température primitive, sans l'emploi du calcul.

Si l'on veut employer le calcul, je rappellerai ici que la formule à employer pour réduire un volume de gaz (V_t'), de la température t' et la pression $P' = H' - f'$ au volume correspondant à la température initiale (t) et la pression $P = H - f$ (H et f étant la pression barométrique et la tension de la vapeur d'eau) est (1) :

$$V_t = V_t' \left(1 - \frac{t' - t}{273 + t'}\right) \frac{H' - f'}{H - f}$$

Le moyen mécanique le plus simple pour faire cette réduction est l'emploi du manomètre à eau utilisé par Schondorff dans son grisoumètre (2) et que j'ai appliqué à mon appareil pour l'analyse des gaz de manière à pouvoir réduire à néant l'espace nuisible que l'on trouve dans ce type d'appareils à pression constante. Le principe de ce manomètre réducteur est le suivant; si l'on part de la notion du coefficient de dilatation des gaz à volume constant que Regnault a conçue et appliquée à son thermomètre à gaz, il est facile de voir que, comme par l'élévation à 273° C d'un gaz supposé à 0° son volume double, il faudra aussi doubler la pression pour faire revenir le gaz à son volume primitif. Donc, à

(1) *El Grisú en las Minas de carbón*, segunda Conferencia experimental, 1908, p. 52-3.

(2) *Anlagen zum Haupt-Berichte der Preussischen Schlagweter-Commission-Band*, 1885, t. 1, p. 21.

chaque degré d'élévation de température d'un gaz sec, correspondra une surpression de 760/273 = 2,78 mm. (1), à laquelle on devra ajouter la variation de la tension de la vapeur d'eau si le gaz est saturé d'humidité et celle de la pression barométrique (positive ou négative). En somme, la pression finale en fonction de la pression initiale sera :

$$P' = P \pm \left((H' - H) + (f' - f) + \frac{2,78H}{760}(t' - t)\right)$$

dans laquelle la somme des trois derniers termes représente la pression de correction.

L'application de cette formule est faite simplement en maintenant fixe le niveau de l'eau dans le manomètre au trait indiqué I

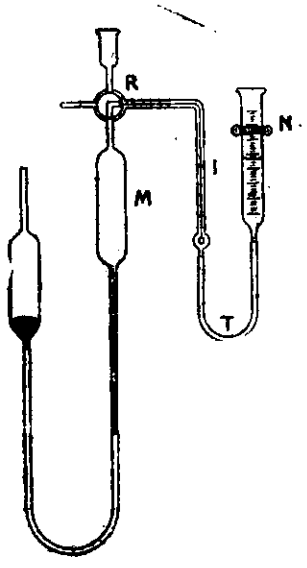


Fig. 3.

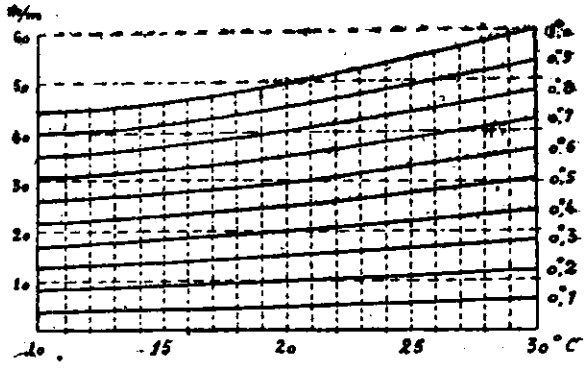


Fig. 4.

(*fig.* 3), sur la branche qui communique avec le tube mesureur M du gaz et à élever la branche mobile N du manomètre de la quantité nécessaire, ce qui revient environ (à 20° C.) à 5 mm. d'eau par dixième de degré d'élévation de la température. Les courbes indiquées dans la figure *4* montrent ces variations pour la pression moyenne de 710 mm. à Madrid avec le gaz saturé de vapeur d'eau.

Comme je l'ai dit plus haut, ce manomètre a été appliqué par moi à l'appareil Hempel, combiné à la pipette Hempel-Pfeiffer (*fig.* 5), où les absorptions se font aussi bien que l'explosion.

(1) Et en général $2,78 \times \frac{H}{760} = \frac{H}{273}$.

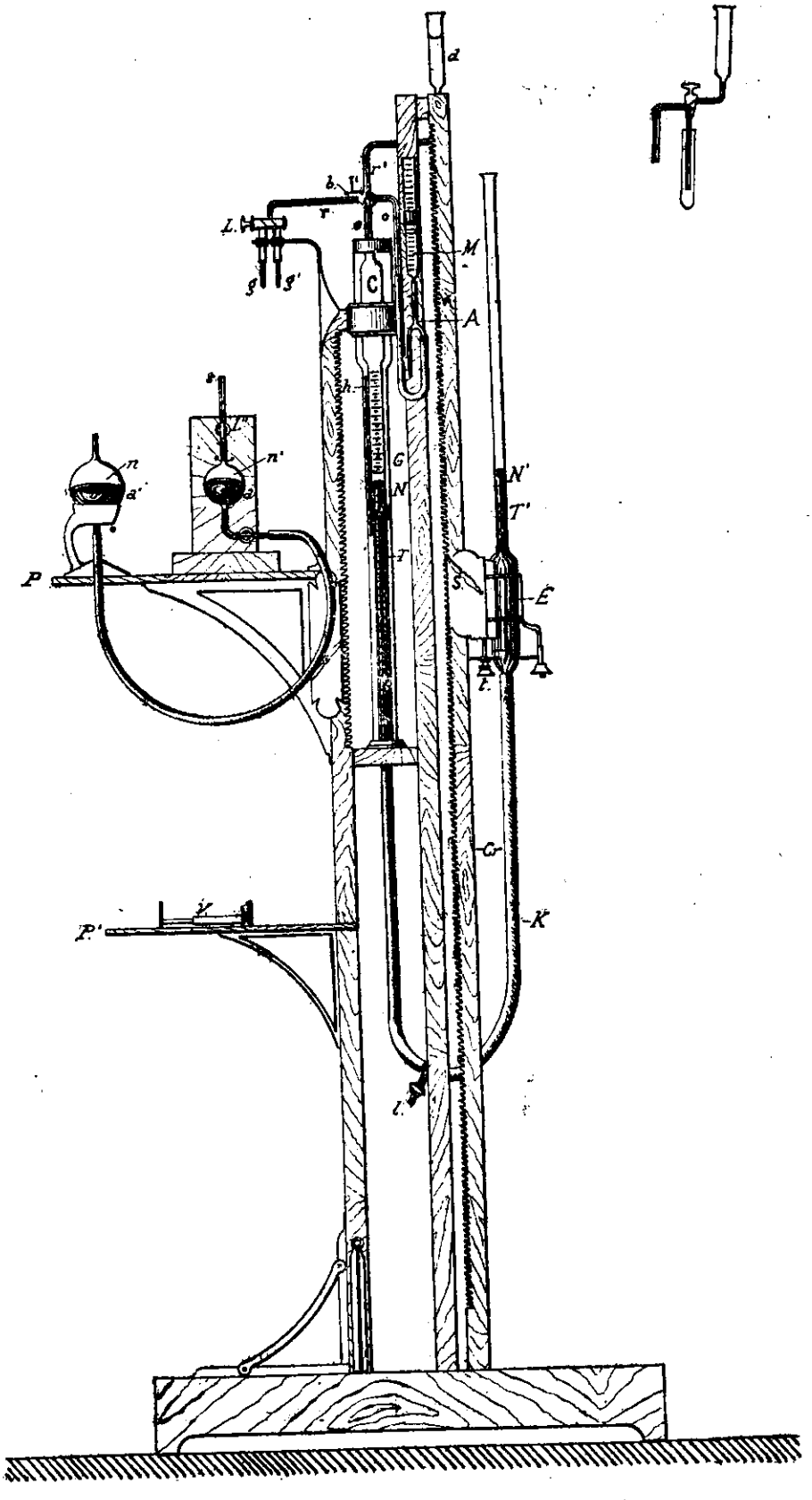


Fig. 5.

La descriptiou complète de l'appareil (1) nous ferait sortir du cadre de cette conférence. Je dirai seulement que si, d'une part, on connaît le volume de l'espace nuisible compris entre le niveau I (*fig.* 3) et la sortie de la branche correspondante du robinet à angle R, on pourra en tenir compte pour l'analyse des gaz dilués, et si, d'autre part, on a la précaution de pousser le liquide du manomètre, par une légère compression du tuyau de caoutchouc T, jusqu'à l'entrée du dit robinet, tout le gaz pourra passer dans la pipette laboratoire, et l'effet de l'espace nuisible sera annulé, chose indispensable pour l'analyse des gaz concentrés ou pour la bonne application des équations de Bunsen à l'analyse d'un mélange de gaz combustibles.

Les résultats obtenus avec cet appareil pour des contractions mesurées après explosion dans la pipette Hempel-Pfeiffer dans deux essais par échantillon, sont ceux qui suivent :

Mélange oxhydrique et air : 19,40-19,38; 19,48-19,48; 19,50-19,50.

Gaz naturel très riche en méthane, et air: 15,81-15,75; 13,70-13,76; 17,70-17,73.

Deuxième cas : *a*) Mesure des gaz à pression constante ;

b) Mesure des gaz à pression et température constante.

Quoique les appareils industriels d'Orsat et de Hempel soient dénommés à pression constante, il ne le sont pas en réalité et, en conséquence, j'ai pu appliquer à ces appareils quand je travaillais sur de l'eau pure ou salée, le même principe simplifié que j'ai utilisé avec l'appareil Hempel à mercure. A cet effet le tube de niveau de l'appareil Orsat ou Hempel, sert aussi de tube d'équilibre manométrique pour donner aux gaz contenus dans le tube mesureur une surcharge proportionnelle à l'élévation de température, augmentée le cas échéant, de la pression barométrique, surcharge que l'on lit sur une échelle millimétrique (*fig.* 6) placée à côté du tube mesureur (2). Par ce moyen, j'ai pu rendre plus précis le travail avec ces appareils industriels, et réduire les différences dans les résultats à 0,2 0/0 du volume total.

(1) *Aparato de medición para análisis de gases*. Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales, de Madrid, diciembre 1915. J'ai dernièrement substitué par du mercure l'eau du manomètre tout en lui conservant la même sensibilité; à cet effet, on règle la pression au moyen d'une charge variable d'eau qui pèse sur le mercure de la branche libre du manomètre.

(2) Voyez *El Grisú en las Minas de carbón*, segunda Conferencia experimental, 1908, p. 56.

Généralement, les variations de pression et de température sont compensées dans le cas que nous étudions au moyen d'un dispositif spécial. Ce dispositif adopte trois formes diverses, qui dérivent toutes de l'emploi d'un manomètre à air qui sert de contrôleur, à savoir :

1° Dans l'appareil Doyère, au moyen du régulateur bien connu, qui est un manomètre à air, auquel on fait subir pour réduire le volume de son air au volume primitif, des variations de pression et de température qui se transmettent par l'eau de la cuve au gaz contenu dans le tube mesureur ;

2° Par le dispositif de Pettersson (1886), dans lequel (1) l'air contenu dans le réservoir du manomètre fait subir *par le haut* au gaz du tube mesureur les mêmes variations qu'il éprouve lui-même ;

3° Par le dispositif Winkler-Lunge, qui produit *par le bas* du tube mesureur le même effet que le compensateur Pettersson.

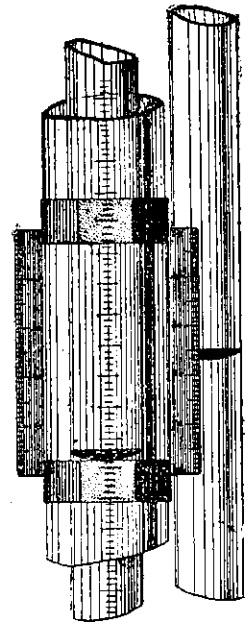


Fig. 6.

Ces deux derniers dispositifs ayant reçu de nombreuses applications sous diverses formes, je dois dire quelques mots sur les avantages et les inconvénients des principales modifications.

La figure 7 représente un schéma du compensateur Pettersson dans laquelle *n* montre le niveau indicateur imaginé par lui et appliqué par Drehschmidt dans son appareil, et *n'* le niveau utilisé dans les appareils Hempel à mercure. Le liquide employé par Hempel dans le niveau *n'* est du mercure ; par contre, Pettersson et Drehschmidt emploient un liquide plus léger, ce qui a l'avantage de la plus grande sensibilité du niveau et la possibilité de faire parvenir le liquide indicateur jusqu'au bord du robinet du tube mesureur M, annulant ainsi l'espace nuisible, ce qui est très important pour l'analyse des gaz concentrés ; cette manœuvre est plus difficile à faire avec le niveau Hempel où le liquide est plus lourd et l'espace nuisible plus grand. Haldane en Angleterre et Burrell aux États-Unis ont appliqué le même dispositif à des appareils d'analyse des gaz, dans lesquels le tube absorbant qui contient la lessive alcaline diluée sert de tube de niveau moyennant un robinet spécial et un autre vase communiquant avec lui.

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1886, p. 467.

La figure 8 représente un schéma du volumètre Lunge, dans lequel on remarque le diamètre relativement grand du tube de pression par rapport aux deux autres tubes, afin de diminuer la variation de la hauteur du liquide dans celui-là, et de donner ainsi plus de rapidité aux opérations. L'inconvénient de cet appareil est qu'à cause de la mobilité de ses divers tubes il n'est pas facile de les placer sous une enveloppe d'eau.

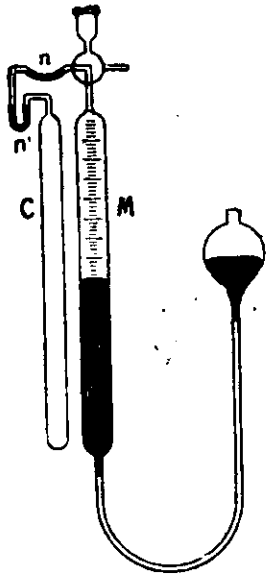


Fig. 7.

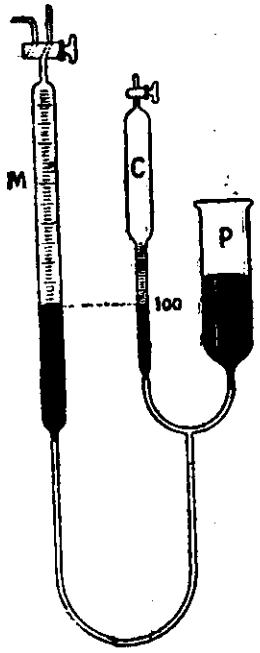


Fig. 8.

Troisième cas : *a*) Mesure des gaz à volume constant;

b) Mesure des gaz à volume et température constants.

Cette méthode est basée sur le fait, corrélatif de la loi de Mariotte, que les volumes des gaz, mesurés à la même pression, sont directement proportionnels aux pressions nécessaires pour les réduire au même volume.

Dans les appareils de Regnault et Schlœsing pour la mesure des volumes gazeux par cette méthode, la pression qui agit sur le gaz est la pression atmosphérique (H), variable, plus ou moins la différence de hauteur entre les deux colonnes de mercure (h), moins la tension (f) de la vapeur d'eau du gaz, qui doit en être saturé; ceci dans le cas où la température du gaz est maintenue constante, car s'il n'en était pas ainsi, toute variation de température ($t' - t$) devrait être transformée dans la variation de pression correspondante, à raison de $\frac{2,78\,(H \pm h)}{760}$ mm. de mer-

cure par degré, comme dans le manomètre Schondorff. Si la hauteur (h) est très grande, il faudra aussi tenir compte du coefficient de dilatation linéaire (δ) du mercure; en somme, la valeur de la pression représentative du volume du gaz sec, réduit à la température initiale, serait, dans le cas général, avec les appareils indiqués :

$$P = H_t \pm h\left(1 \mp \delta(t' - t)\right) - f' \pm \frac{2,78\,(H \pm h)}{760}(t' - t)$$

Dans l'appareil Bone et Wheeler représenté en schéma dans la figure 9, la pression sur la colonne de mercure C est le vide barométrique saturé de vapeur d'eau, le gaz est donc soustrait pendant l'analyse aux variations de la pression atmosphérique, et comme la température reste la même dans les deux tubes, M et C, à cause de leur enveloppe d'eau, l'influence de la tension de la vapeur d'eau est aussi annulée et la pression mesurée est directement proportionnelle au volume du gaz sec, mais la correction par variation de température reste encore nécessaire. La valeur de la pression du gaz mesuré serait avec cet appareil, dans le cas général,

$$P = h\left(1 \mp \delta(t' - t)\right) \pm \frac{2,78\,h}{760}(t' - t)$$

c'est-à-dire que si la variation de température est annulée, la différence de hauteur de colonne de mercure donne directement la mesure des volumes gazeux.

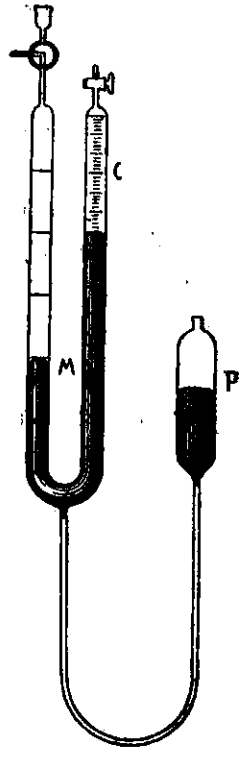


Fig. 9

Comparaison des deux méthodes de mesure des volumes gazeux, à pression ou à volume constant. — Chacune de ces méthodes a ses partisans, parce qu'elles ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

La méthode à volume constant permet l'emploi d'appareils gradués en longueurs, au lieu des volumes, ce qui rend plus facile leur construction exacte. Un autre avantage de cette méthode, et c'est le plus important, est l'emploi possible dans un même appareil, de grands ou petits volumes de gaz sans nuire grandement à l'exactitude des résultats.

L'absence d'espace nuisible n'appartient pas seulement aux

appareils à volume constant, puisque ceux à pression constante, de Doyère et Lunge spécialement, jouissent aussi du même avantage. Cette absence d'espace nuisible, dans les appareils à volume constant, entraîne la nécessité, quand on emploie un absorbant solide, de faire le vide au préalable dans le tube additionnel qui le contient, si l'on ne peut pas le remplir de mercure, et à refaire le vide ensuite si l'on ne connaît pas le volume de l'espace nuisible (libre) de ce tube, rapporté à la même marque du tube mesureur. Ces manœuvres additionnelles allongent la durée de l'opération comparée à celle qu'elle aurait par l'emploi d'un appareil à pression constante, avec espace nuisible connu rempli de gaz inerte. D'autre part je dois dire que le contrôle de la graduation en volumes du tube mesureur à pression constante, est une chose facile à faire dans tout laboratoire ou existe une balance sensible au milligramme, tandis que pour contrôler le tube de pressions (qui est le vrai tube mesureur dans les appareils à volume constant) et ses coïncidences avec les marques du tube à volumes, il faut, ou bien disposer d'un cathétomètre, ou d'un comparateur, ce qui n'est pas toujours le cas. En outre, le meilleur appareil à volume constant étant plus haut que ceux à pression constante ($2^m,50$ du sol pour l'appareil Bone et Wheeler contre $2^m,05$ pour l'appareil Hempel-Hauser et $1^m,75$ pour celui de Lunge) le travail est plus fatigant et par conséquence plus long dans ceux-là qu'avec ceux-ci, sans que l'exactitude plus grande, si elle existe, puisse compenser *dans la plupart des cas* l'avantage de la vitesse qui très souvent contribue à faciliter le chemin de la recherche scientifique.

En effet, comme je l'ai dit autre part (1), pour pouvoir connaître un phénomène il faut l'étudier dans diverses phases de son évolution, quand même ce ne serait que d'une manière approximative. Pour fixer les idées, je m'exprimerai d'une autre manière; si nous voulons connaître la forme d'une courbe, il nous conviendra plutôt de savoir la situation approchée de divers de ses points, que celle de deux d'entre eux avec exactitude, car par deux points l'on peut faire passer tout aussi bien une ligne droite qu'une courbe, tandis que si nous utilisons plusieurs points de situation approximative, on pourra confondre un cercle avec une ellipse, mais pas avec une ligne droite. Une fois l'ensemble du phénomène connu, l'on fera des déterminations exactes aux diverses étapes de son évolution.

(1) *El grisú en las minas de carbón*, 2e conferencia experimental, 1908, pag. 41.

C'est pourquoi dans tous mes travaux sur l'analyse des gaz de composition inconnue, je commence par faire une analyse rapide avec des appareils du type Orsat ou Hempel, en opérant sur l'eau de source ou salée, quitte à la perfectionner avec un appareil plus exact opérant sur le mercure. Ainsi, mes recherches sur les diverses étapes de la combustion eudiométrique des gaz, commencées avec des appareils Hempel mesurant sur de l'eau saturée de sel marin et de CO^2 au 1/4,5 (1) ont été finies avec l'appareil Hempel-Hauser dont j'ai parlé plus haut, en opérant sur le mercure. L'analyse chimique des gaz naturels de Caldones, dont j'ai parlé à l'occasion des limites d'inflammabilité, je l'ai faite d'abord

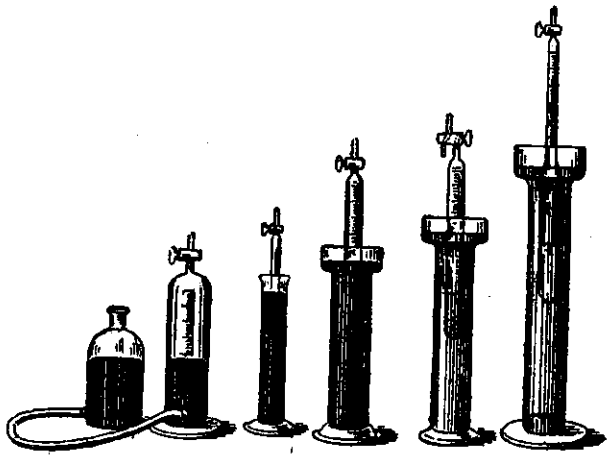


Fig. 10.

avec un appareil Hempel, mesurant sur de l'eau salée, puis continuée pour l'analyse exacte d'ensemble dans l'appareil Hempel-Hauser, le dosage du CO et H étant fait à part dans l'appareil Schondorff pourvu de mon tube à Pd-Rh dont je parlerais plus loin, et la distillation fractionnée du gaz dans un volumètre Lunge d'où le résidu d'éthane, après sa dilution avec de l'air, était conduit à l'appareil Schondorff pour son analyse par combustion; les explosions ont toujours été faites sur le mercure. Je me vois obligé d'entrer dans ces détails pour montrer le besoin de disposer pour certains travaux de divers appareils pour l'analyse des gaz.

Transvasement. — L'emploi des appareils avec un tube laboratoire relié par le haut au tube mesureur, peut nous dispenser de la cuve à eau ou à mercure, avec entrée des gaz à travers le liquide, si l'appareil d'analyse est pourvu d'un robinet faisant

(1) *Loc. cit.*, p. 43 et 51.

communiquer directement le tube mesureur avec l'extérieur, comme c'est généralement le cas. Dans ce but, et partant de l'expérience acquise avec la burette Le Chatelier à robinet supérieur, j'ai appliqué ce robinet, simple ou du type Greiner et Friedrichs, à tous mes réservoirs, cloches (*fig.* 10), gazomètres

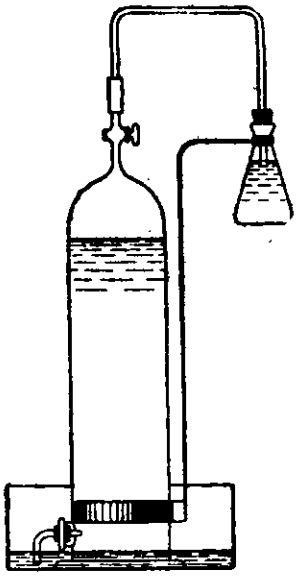
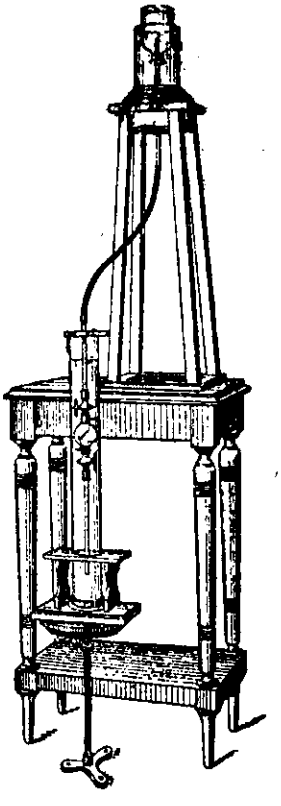


Fig. 11.



Fgi. 12.

(*fig.* 10) et appareils de production des gaz (*fig.* 11), obtenant ainsi une simplification des manœuvres de transvasement. Dans le cas des gaz recueillis en bouteilles, j'emploie une cuve avec sortie des gaz par le fond, le long d'un tube qui la traverse dans toute sa hauteur. La figure *12* montre l'application de cette cuve au remplissage de mon grisoumètre.

Classification générale des gaz combustibles pour leur analyse.

Si l'on tient compte des principales propriétés des gaz combustibles, et du fait qu'ils sont souvent accompagnés d'autres gaz inertes, ou provenant d'une combustion partielle, on peut les classer empiriquement d'après le tableau suivant, où l'on ne tient pas compte des incompatibilités, car on ne suppose pas que tous existent en même temps.

Classification générale des gaz combustibles et de ceux qui les accompagnent.

Groupe		Absorption
1°. Gaz alcalins	NH^3	Facile.
2°. Gaz acides	CO^2, SO^2, SH^2, CN, SiH^4, N^2O^4, COS, CH^3SH, etc.	
3°. Gaz comburants	O, N^2O, N^2O^2	
4°. Hydrocarbures acycliques non saturés; hydrocarbures benzéniques, phosphamine, arsénamine, etc.	C^2H^4, C^3H^6, C^2H^2, C^6H^6, C^7H^8, PhH^3, etc.	
5°. Gaz oxydables à basse température au moyen de catalyseurs	CO, H	Difficile.
6°. Hydrocarbures saturés	CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}	
7°. Gaz oxydable à haute température.	N	
8°. Gaz inertes	Ar, Kr, Xe, Ne, He, Ni	

Étant donné que les gaz du premier au quatrième groupe sont facilement absorbables, ainsi que ceux du cinquième groupe, moyennant des réactifs appropriés, que les gaz du sixième groupe sont dosés indirectement par combustion, que ceux du quatrième et du cinquième peuvent l'être aussi par cette méthode, et que les gaz des 7e et 8e groupes forment un ensemble dont l'azote étant absorbé à chaud, ceux du 8e groupe ont besoin des basses températures pour être séparés, on comprend de suite que, sans perdre de vue l'ordre des différents groupes, leur étude puisse se faire, à son tour, dans l'ordre suivant :

a) Méthodes d'analyse par absorption;

b) Méthodes d'analyse par combustion;

c) Méthodes combinées d'analyse.

a) Méthodes d'analyse par absorption.

Généralités. — Ces méthodes s'appliquent, comme nous avons dit, aux cinq premiers groupes.

L'emploi des réactifs absorbants sous forme liquide a l'inconvénient de dissoudre une partie des autres gaz que l'on ne veut pas absorber et c'est pour cela que Bunsen employait des réactifs sous forme solide, mais ce moyen allonge tellement les opérations que l'on a presque complètement abandonné leur usage et, malgré l'inconvénient précité des réactifs liquides, on continue à les employer.

Dans les analyses industrielles, avec les appareils Orsat ou Bunsen, on diminue cette erreur en saturant d'avance, avec le gaz analysé, les réactifs des pipettes; mais si cette saturation est insuffisante, on obtient, avec des burettes de 100 cc. et 150 cc. de réactifs, des erreurs de 0,35 0/0 environ, qui peuvent être réduites à 0,20 0/0 si la saturation a été faite convenablement.

Dans les analyses scientifiques, on tâche de supprimer cette erreur en opérant sur du mercure, et en employant le plus petit volume possible du réactif absorbant, mais dans la plupart des cas, on ne peut pas admettre que l'erreur soit négligeable, et, pour l'éviter, il faut faire deux absorptions consécutives avec le même volume du réactif liquide; dans la première opération la diminution du volume du gaz représente le volume des gaz absorbés et dissous, tandis que la contraction observée dans le deuxième traitement nous indique le volume dissous.

Pour fixer les idées sur l'importance de cette erreur, je rappellerai que la solubilité du méthane, par exemple, étant à 15° de 39 cc. par litre d'eau, et presque autant dans une solution diluée de potasse caustique, l'erreur dans la recherche du CO^2 dans la méthane peut atteindre, si l'on emploie 10 cc. du réactif, la valeur de près de $0^{cc},39$. L'emploi de la méthode que je viens d'indiquer pour la pratique courante, nous évitera de croire à la présence, en petite quantité, d'un gaz qui n'existe pas dans le mélange et préviendra l'accumulation, sur les autres gaz combustibles et l'azote, des erreurs par dissolution obtenues dans les opérations d'absorption.

Un exemple d'application de cette méthode au dosage dans le gaz naturel de Caldones (méthane presque pur) de l'oxygène et des gaz du groupe suivant, nous fixera sur son utilité.

Gaz à doser	Réactif employé	1re contn	2e contn CH^4 dissous	3e contn CH^4 dissous	Volume du gaz cherché
Oxygène.....	Hydrosulfite de soude alc. ...	0,24	0,13	0,13	0,11
Hydrocarbures éthyléniques, etc.....	Eau de Brome.	0,16	0,15	—	0,01 de l'ordre des erreurs de mesure

Etude des différents groupes.

1er Groupe. — *Gaz alcalins.* — Le principal gaz de ce groupe est l'ammoniac, parmi les amines, qui est facilement absorbé par l'acide sulfurique au 10e. Quand le gaz est très dilué, on l'absorbe en le faisant passer par une tour qui contient de l'acide titré et on le dose par volumétrie liquide. Ce groupe est, jusqu'à un certain point, incompatible avec celui des gaz acides, mais comme le carbonate et le sulfhydrate d'ammonium sont très volatils, par l'absorption de leur base, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré libérés passent au groupe suivant.

2e Groupe. — *Gaz acides.* — Ces gaz sont facilement absorbables par une solution de potasse ou de soude caustique à 5 ou 10 0/0. On emploie souvent cette solution diluée pour l'analyse de l'air ou des produits de la combustion, mais soit pour augmenter la capacité d'absorption du réactif ou pour diminuer la solubilité des gaz des groupes suivants, on préfère d'autres fois les solutions alcalines concentrées jusqu'à 50 0/0.

Les gaz SO^2 et SH^2 ne peuvent coexister qu'à l'état sec et leur présence simultanée est facile à déceler par le trouble de soufre que leur mélange produit au contact de l'humidité. Le CO^2 est reconnu au moyen de l'eau de chaux ou de baryte. Le SO^2, entre autres moyens, par le trouble qu'il produit dans une solution de SH^2. Le SH^2 se reconnaît par le noircissement d'une solution d'acétate de plomb acide.

Dans ce groupe vient se placer un gaz sulfuré que l'on rencontre dans quelques eaux minérales et, à côté des mercaptans, dans les gaz de distillation des charbons sulfurés et qui, par ses caractères moins tranchés que les autres gaz du même groupe, mérite notre

attention. Il s'agit de l'oxysulfure de carbone qui est décomposé lentement par l'eau d'après l'équation suivante :

$$COS + H^2O = SH^2 + CO^2$$

Toute cause qui favorise la solution ou la fixation des produits de la réaction, accélère l'absorption. Ainsi, d'après A. Stock et E. Kusz (1) il est facilement absorbé par NaOH diluée et difficilement par la lessive concentrée, mais d'après Klason (2) une solution aqueuse à 33 0/0 de KOH mélangée avec son volume d'alcool, le dissout complètement et rapidement avec 18 comme valeur d'absorption (3). L'oxyde de plomb, dissous dans la potasse, facilite l'absorption par ce réactif, et de même les oxydes de zinc ou d'argent dissous dans l'ammoniaque.

Pour le dosage de ce gaz nous dirons que, une fois SH^2 absorbé par une solution aqueuse d'acide arsénieux, le mélange de CO^2 et COS peut être analysé approximativement d'une manière facile d'après la méthode de Stock et Kusz (4) au moyen d'une solution de NaOH à 33 0/0, laquelle, pendant la première minute, absorbe tout le CO^2 plus une partie de COS, quantité qui est déterminée par la vitesse d'absorption pendant les minutes 2. 3. 4.... Si l'on désire plus d'exactitude, il faut recourir à la volumétrie liquide par la méthode plus longue de Treadwell et Meyer (5), qui consiste à absorber le gaz par une solution ammoniacale de chlorure de calcium; l'acide carbonique du carbonate de chaux précipité correspond à celui des deux gaz auquel il faut retrancher le volume de COS déduit du SO^3 formé par oxydation de la liqueur ammoniacale. Si le SH^2 n'avait pas été absorbé d'avance, on pourrait le doser au moyen du traitement d'un autre volume de gaz avec une solution titrée d'iode et le défalquer du poids correspondant de SO^3 trouvé. Le mélange $SO^2 + CO^2 + COS$ provenant d'une combustion incomplète de ce dernier gaz, pourrait être analysé de même.

Le SiH^4 est facilement absorbé par la solution de potasse avec augmentation de quatre fois son volume, par l'hydrogène libéré.

Les gaz de ce groupe étant aisément absorbés, il est facile de

(1) *D. ch. G.*, t. 50, p. 159-164; 1.1917, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 12.1917, pag. 728, *Extr.*

(2) P. Klason, *Journ f. prakt. Chem.*, p. 64-74; 1887.

(3) Par l'emploi de ce réactif on absorberait aussi des gaz du 4e et 6e groupe.

(4) *Loc. cit.*

(5) F. P. Treadwell, *Tratado de Quim. Anal.*, 2e parte; 1921.

faire leur dosage par volumétrie liquide ou par gravimétrie pour la recherche de petites quantités.

3° Groupe. — *Gaz comburants.* — Dans ce groupe viennent se placer l'oxygène, provenant de l'air mélangé aux gaz combustibles, et les oxydes d'azote (N^2O et N^2O^2), produits principalement dans la décomposition des explosifs nitrés.

L'absence de l'oxygène étant nécessaire pour pouvoir employer l'acide sulfurique fumant dans l'absorption des hydrocarbures du groupe suivant, j'ai fait précéder celui-ci.

Le dosage de l'oxygène *dans un mélange de gaz combustibles* se fait toujours par absorption.

L'emploi du phosphore, très commode pour l'analyse de l'air, car l'apparition de ses fumées nous indique le commencement de la réaction et sa disparition nous prévient de la fin, a de sérieux inconvéniens avec les gaz combustibles, puisque de petites quantités d'hydrocarbures (à l'exception du méthane) viennent le rendre inactif, et il perd son action au-dessous de 14° C. De plus, les vapeurs de phosphores qui peuvent rester après son usage, paralyseraient l'action catalytique du palladium que l'on emploie souvent pour l'absorption ou la combustion des gaz du 5e groupe (CO et H).

Le réactif le plus employé est le pyrogallate de potassium, dont les formules sont nombreuses; dans les analyses exactes, on le prépare au moment de l'emploi en ajoutant, d'après Bone, à une solution de potasse à 50 0/0 le quart de son volume d'une solution à 30 0/0 de pyrogallol. Ce réactif est assez sensible à la température et commence à devenir lent au-dessous de 15° et presque insensible au-dessous de 7° (Hempel). Or, d'après J. W. Shipley (1), pour la même concentration, le pyrogallate de soude est cinq fois plus rapide que celui de potasse : une solution préparée en ajoutant à 95 grammes de NaOH dissous dans 150 cc. d'eau, 10 grammes de pyrogallol dissous dans 50 cc. d'eau, m'a donné dans les appareils du type Orsat des résultats excellents, sans autres inconvénients que l'attaque, à la longue, du verre des pipettes qui le contiennent. Un défaut des pyrogallates alcalins est le dégagement possible d'une certaine quantité de CO, effet que Clowes attribue à un excès d'alcali, Hempel à des impuretés organiques de la potasse à l'alcool, qu'il remplace par de la potasse à la chaux, et Shipley croit plutôt sa production due aux gaz très riches en oxygène.

(1) *Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 1687-1700; 1.1916, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1917, n° 2, p. 134, *Extr.*

Ces défauts n'existent pas dans l'emploi de l'hydrosulfite (monothionite) de soude alcalin, dont la vitesse d'absorption n'est pas sensiblement influencée par la température. La solution, d'après Franzen (hydrosulfite, 30 gr.; eau, 150 cc.; lessive de KOH (D = 1,43), 24 cc.) m'a donné des résultats excellents, sans autre inconvénient que de se détruire toute seule assez rapidement, surtout en été. Ce réactif est moins malpropre et d'un emploi plus facile que les pyrogallates alcalins, sa solution étant moins concentrée a le désavantage de dissoudre plus facilement les gaz du groupe suivant.

L'hydrogène ne peut pas être employé, dans un mélange où il y a d'autres gaz combustibles, pour le dosage de l'oxygène.

Il nous reste encore à parler des oxydes d'azote, que j'ai placés dans ce groupe non seulement à cause de leur caractère comburant, mais aussi parce qu'il est nécessaire de tenir compte de leur présence afin d'éviter des erreurs dans les analyses par combustion. En effet, dans certaines conditions, l'hydrogène et l'oxyde de carbone peuvent être brûlés par ces oxydes d'après les équations suivantes :

$$N^2O + H^2 = H^2O + N^2 \qquad N^2O + CO = CO^2 + N^2$$

Dans le premier cas, le volume de l'hydrogène brûlé sera égal à la contraction observée et non aux 2/3; dans le cas de l'oxyde de carbone il n'y aura pas de contraction et, dans les deux cas, il resterait un volume d'azote libre égal à celui de l'oxyde azoteux.

Pour l'oxyde azotique on aurait :

$$NO + H^2 = H^2O + N \qquad NO + CO = CO^2 + N$$

C'est-à-dire que les contractions seraient les mêmes que dans le cas de l'oxygène, mais il resterait un volume d'azote libre égal à la moitié de l'oxyde azotique. Cet oxyde est partiellement absorbé, avec rapidité, par une solution concentrée de sulfate ferreux (1), avec lequel il forme une combinaison labile ($SO^4Fe[NO]$), en brunissant la surface du réactif; mais le moyen le plus simple de faire son dosage est de tirer parti de son incompatibilité avec l'oxygène pour l'éliminer, en ajoutant un léger excès de ce dernier gaz et absorbant, après réaction, les vapeurs acides formées au moyen d'un morceau humide d'hydrate de potassium, selon l'équation suivante :

$$2NO + O + 2KOH = H^2O + 2KNO^2$$

(1) Acidulée avec de l'acide sulfurique.

Le volume de NO présent est égal aux 4/5 de la contraction observée (1).

Je dois rappeler ici que Priestley a, le premier, employé ce gaz dans le but de faire l'analyse de l'air.

L'oxyde azoteux a des propriétés physiques comparables à celles de l'acide carbonique, quant à sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que sa température et pression critiques de liquéfaction et d'ébullition, mais, par contre, ses propriétés chimiques différentes le font placer dans un autre groupe et, pour faire son dosage, le moyen le plus simple consiste à le séparer d'abord de l'azote (et éventuellement de l'oxygène), par solidification au moyen de l'air liquide, de la manière que nous indiquerons plus loin, puis à le réduire. Cette réduction peut se faire en brûlant à ses dépens un gaz combustible comme nous avons dit plus haut et mesurant ensuite le volume de l'azote produit; ou bien, s'il n'est pas mélangé à des gaz combustibles, par le procédé de A. Wagner (2) qui consiste à faire passer le gaz sur un mélange d'oxyde de chrome et de carbonate de soude contenu dans un tube porté au rouge, dosant ensuite l'acide chromique produit. Le procédé de Buff et Hoffmann (3), consistant à faire passer le gaz sur un fil de fer porté au rouge qu'il oxyde en libérant l'azote, mérite bien d'être signalé.

4e Groupe. — *Hydrocarbures acycliques non saturés, hydrocarbures benzéniques, phosphamine*, etc. — Ce groupe comprend les hydrocarbures éclairants et leurs impuretés, dont quelques-uns sont à l'état de gaz, et les autres sous forme de vapeurs plus ou moins saturées et souvent en petites quantités.

On peut trouver, dans ce groupe, les séries des gaz ou vapeurs suivantes :

Éthylène (C^2H^4). Propylène (C^3H^6), etc.
Acétylène (C^2H^2). Allylène (C^3H^4), etc.
Benzène (C^6H^6). Toluène (C^7H^8), etc.
Phosphamine (PhH^3). Arsénamine (AsH^3), etc.
Oxysulfure de carbone (COS). Sulfure de carbone (CS^2).
Thiols (mercaptans) ($SH[CH^3]$). $SH(C^2H^5)$, etc.
Thioéthers ($S[CH^3]^2$). ($S[C^2H^5]^2$), etc.
Thiophène (C^4H^4S).

L'analyse de ce groupe de gaz est assez compliquée. On doit

(1) Sur l'analyse du NO, la note de MM. Koehler et Marqueyrol, *Mémorial des poudres et salpêtres*, 1922, p. 359, est intéressante à connaître.

(2) *Zeit. f. An. Chem.*, 1882, p. 374.

(3) *Ann. Chem.*, t. **113**, p. 129.

sans doute à l'observation de Faraday en 1825, sur l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique, l'application faite par Bunsen et Regnault de cet acide fumant au dosage de l'éthylène, mais ce n'est qu'après les travaux de Berthelot sur l'analyse des mélanges des gaz hydrocarburés, employant d'abord l'acide sulfurique à deux concentrations, puis l'eau de brome, en substitution au chlore, et ensuite l'acide azotique fumant pour le dosage du benzène (1), qu'une marche méthodique d'analyse a été connue. Depuis lors, d'autres expérimentateurs sont venus ajouter des perfectionnements intéressants et c'est de l'ensemble de ces travaux que nous pouvons signaler une marche à suivre.

Pour commencer avec l'analyse de ce groupe, il faut tenir compte de ce que, si les composés sulfurés (COS et mercaptans) n'ont pas été déjà fixés par des réactifs appropriés, comme il ne sont que lentement absorbés par les solutions concentrées d'hydrates alcalins (et les solutions alcooliques alcalines ne doivent pas être employées dans ce but, pour éviter d'absorber en même temps le benzène) on remplace cette solution par un morceau de potasse solide trempé un instant dans l'alcool, qui absorbera, en même temps, le sulfure de carbone. On éliminera ensuite la vapeur d'alcool en laissant le gaz en contact avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

L'absorption des carbures acétyléniques peut se faire ensuite, d'après Lebeau et Damiens (2), au moyen de l'iodomercurate de potassium alcalin qui produit un précipité blanc avec ces carbures, et noircit par la présence des PhH^3, AsH^3 et SbH^3 (3).

On passe ensuite au traitement sulfurique du gaz; or, comme l'acide sulfurique fumant est capable, non seulement d'absorber la plupart des hydrocarbures de ce groupe, mais encore de détruire quelques-uns, avec formation d'acide sulfureux, on emploie successivement des acides à diverses concentrations, dans l'ordre et avec les résultats suivants :

a) Par l'emploi de l'acide sulfurique à 63° B($SO^4H^2 + H^2O$ de Berthelot), on absorbe facilement le propylène et ses homologues supérieurs.

(1) M. Berthelot, Les carbures d'hydrogènes, 1901, t. 2, p. 282-301; Traité pratique de l'analyse des gaz, 1906, p. 444-445.

(2) *C. R.*, 1913. $I^2Ag = 2,5$; $IK = 3$; $H^2O = 10$, auquel on ajoute, au moment de l'emploi, un petit fragment de potasse. Son pouvoir d'absorption est 20.

(3) D'autres emploient, pour absorber les carbures acétyléniques, la solution de chlorure d'argent ammoniacal, mais comme le précipité de chlorure d'argent acétyle noircit à la lumière, il ne permet pas de déceler facilement le PhH^3 ou AsH^3 dans l'acétylène.

b) Par l'emploi de l'acide sulfurique fumant, on absorbe le benzène et ses homologues, ainsi que le thiophène, avec formation d'acides sulfoconjugués. D'après Bone et Wheeler l'acide de D = 1,9 (contenant environ 10 0/0 de SO^3 libre) est suffisant, un traitement ultérieur avec de l'hydrate alcalin est nécessaire pour pouvoir faire la lecture, si l'on ne préfère pas l'emploi de l'acide sulfurique à 63° B pour absorber les vapeurs de l'acide fumant. Ce réactif fixe aussi le PhH^3 et AsH^3.

c) Par l'emploi de l'acide sulfurique à 66° B., contenant un catalyseur (tel que l'anhydride vanadique à la dose de 1 0/0) en présence du mercure, d'après Lebeau et Damiens, l'éthylène est rapidement absorbé (1).

Certains de ces réactifs peuvent être substitués ; ainsi le benzène peut être aussi fixé par la solution ammoniacale de cyanure de nickel, d'après Dennis, O'Neill et E. S. Mac Carty (2), laquelle absorbe le benzène avec formation d'un précipité bleu ciel du composé $Ni(CN)^2$, NH^3, C^6H^6. Le pouvoir absorbant de ce réactif est seulement de 5 s'il est bien préparé. L'absorption des vapeurs ammoniacales est nécessaire après son dosage.

L'emploi de l'acide azotique fumant pour le dosage volumétrique du benzène n'est pas commode.

On peut aussi, en remplacement de l'acide sulfurique *c*), absorber l'éthylène par l'eau de brome, qui se combine rapidement avec ce gaz surtout sous l'action de la lumière.

Enfin, les carbures benzéniques et l'éthylène peuvent être absorbés en même temps par l'eau de brome. Je considère comme nécessaire de faire ici quelques remarques sur le mode d'action de ce réactif sur le benzène (3). Quoique ce carbure forme avec le brome, sous l'action de la lumière, un hexabromure cristallisé

(1) Lebeau et Damiens, *loc. cit.*; le pouvoir absorbant de cet acide est de 150.

(2) *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1908, t. **30**, p. 236; d'après W. Hempel, *Analytische methoden*, 4e éd., p. 245.

(3) L'eau de brome étant considérée comme un réactif d'emploi difficile, à cause de son action sur le mercure, je dois dire, d'accord avec Bone, que si l'eau dans laquelle on a dissout le Br contient 10 0/0 de bromure de potassium, ces inconvénients sont de beaucoup amoindris. En effet, ce sel dissout le bromure mercureux au fur et à mesure de sa formation, et si, après emploi du réactif on a la précaution de laver le mercure avec de l'eau contenant la même proportion de bromure de potassium, mais sans brome libre, les dépôts formés disparaissent presque complètement.

L'emploi du brome a encore d'autres inconvénients ; d'abord, pendant l'absorption de ses vapeurs par la potasse, il peut se dégager une petite quantité d'oxygène dont il faudra tenir compte dans certains cas; en outre, selon

($C^6H^6Br^6$) et des produits de substitution (Berthelot) (1), ces réactions sont très lentes et l'effet du brome est principalement d'ordre physique. En effet, d'après les travaux de Treadwell et Stokes (1888) et Korbuly (1902) (2), de même que l'on peut ôter le brome à une solution aqueuse, en l'agitant avec du benzène, on peut aussi ôter le benzène par agitation avec du brome ou du bromure d'éthylène. Par la même raison, d'après A. Burrell et F. M. Seibert (3), l'eau de brome peut aussi absorber les vapeurs des homologues supérieurs de la série du méthane. Cet effet s'étend aussi au sulfure de carbone.

Comme on le voit, l'eau de brome peut absorber tous les gaz de ce groupe, mais pratiquement Br ne se combine qu'avec l'éthylène, et c'est sur ce fait que Haber et Oechelhauser ont fondé leur méthode bien connue pour le dosage de ce gaz, dans le groupe que nous étudions, par l'emploi d'une solution titrée de brome.

Dosage du benzène. — L'importance industrielle du benzène exige une certaine exactitude dans le dosage de ce composé; or, pour arriver à ce résultat, il faut tenir compte de la solubilité de sa vapeur dans l'eau qui serait, d'après E. Sainte-Claire-Deville (4), environ dix fois plus grande que celle de l'acide carbonique. Par cette raison, on ne devra employer, avant son absorption, que des solutions concentrées de potasse, dans lesquelles (d'après Dennis) le benzène est pratiquement insoluble. C'est aussi la raison pour laquelle on a étudié, pour le dosage de ce gaz, des méthodes physiques, soit seules, soit combinées avec les méthodes chimiques, et que nous allons esquisser rapidement.

Méthode par densité. — J'ai fait référence, en parlant de la densité des gaz, à la méthode de O. Pfeiffer pour le dosage du benzène et de l'éthylène; or, comme ces deux gaz ne sont pas les seuls à être absorbés par l'eau de brome, quoiqu'ils soient les plus abondants du groupe, l'auteur admet, comme résultat de

A. Piva (*Gazz. Chim. Ital.*, 1915, t. **45** (1), p. 219-238; d'après *Bull. Soc. chim.*, 1916, p. 749 *Extr.*), le brome oxyderait lentement le CO humide d'après l'équation $CO + 2Br + H^2O = CO^2 + 2HBr$.

Je dois faire remarquer ici que l'eau de brome acide ou neutre, n'oxyde pas la plupart des gaz combustibles sulfureux, mais comme au moment d'absorber les vapeurs de brome par une solution d'hydrate de potassium la surface de celle-ci devient de l'eau de brome alcaline, les gaz sulfureux, encore libres, sont fixés à leur tour.

(1) Berthelot, *Traité pratique de l'analyse des gaz*, 1906, p. 380 et 416.

(2) Voyez F. P. Treadwell, *Tratado de Química Analítica*, 1921, t. **2**, p. 700.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Manuel de Chimie gazière*, 1921, p. 156.

l'expérience, que la proportion du propylène est le quart de celle de l'éthylène et de même pour le toluène par rapport au benzène, et déduit la densité moyenne de chaque mélange des deux gaz (1,06 et 2,8 respectivement). La densité du gaz d'éclairage une fois mesurée, et son analyse totale faite, à l'exception du groupe que nous étudions, il est facile de déduire par le calcul la densité correspondante de ce groupe, et, comme on connaît son volume, on peut calculer, au moyen des deux équations connues, sa composition. D'après O. Pfeiffer, les résultats obtenus sont concordants avec ceux déduits des méthodes décrites plus haut.

Méthode par dissolution. — Le dosage du benzène dans les gaz des fours à coke, par dissolution dans l'huile de paraffine, a été mis au point par Berthold (1). Dans ce but, le gaz, après lavage avec l'acide picrique pour retenir la naphtaline, est séché au moyen du chlorure de calcium, et absorbé par de l'huile de paraffine contenue dans un flacon barboteur refroidi de —15° à —20° C. Ce procédé ne pourrait pas s'appliquer avec succès aux gaz de distillation à basse température, qui peuvent contenir, en même temps qu'une petite quantité de benzène, des essences de pétrole qui seraient absorbés également par l'huile de paraffine. Ce n'est que par une distillation ultérieure pour les extraire de l'huile de paraffine, qu'on pourrait les séparer ensuite par des moyens chimiques (l'acide sulfurique fumant).

Méthode par adsorption. — Le dosage des carbures benzéniques dans le gaz d'éclairage et des cokeries a été réalisé par MM. E. Berl, K. Andress et W. Muller (2) au moyen du charbon actif qui adsorbe ces carbures à la température ordinaire, ceux-ci peuvent ensuite être enlevés au charbon par un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers l'enveloppe du tube contenant le charbon. Selon Barh (3), la température de la vapeur doit atteindre 160° C. pour déplacer tout le benzène; probablement les essences de pétrole seront adsorbées par cette méthode.

Méthode par condensation. — Le dosage gravimétrique du benzène par condensation a été d'abord employé par Henri Sainte-Claire Deville sur le gaz préalablement desséché par le chlorure de calcium, employant le mélange de sel marin et glace pilée pour obtenir une température de 21°,7 C (4) à laquelle il reste encore

(1) *Glückauf*, 1921, p. 508-509.
(1) *Zeit. f. Ang. Chem*, 1921, p. 125; d'après *Ann. Chim. Anal.*, 1921, p. 352.
(2) *Chem. Zeit.*, 1922, p. 107; d'après *Ann Chim. Anal.*, 1923.
(3) Trois litres de glace pilée et 0,600 litres de gros sel produisent ce résultat, d'après Emile SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Manuel de Chimie gazière*, 1921, p. 67.

dans le gaz $0^{gr},0235$ de benzène par litre. C'est pourquoi on emploie de préférence, aujourd'hui, au lieu du mélange précité, de la boue d'acide carbonique solide et acétone avec laquelle on peut *maintenir* facilement (1) une température de 72° C.; dans ce cas le sulfure de carbone est aussi condensé, ainsi que le thiophène, mais il ne faut pas oublier qu'à cette température le pentane et les butanes seraient totalement condensés, et partiellement le propane.

La séparation des deux groupes pourrait se faire ensuite par des procédés chimiques.

Ce n'est pas seulement par gravimétrie que la condensation permet de doser le benzène, car si l'on emploie comme condenseur un tube à une seule entrée, dans lequel on a fait le vide au préalable, et pourvu d'un manomètre approprié et d'un dessicateur à P^2O^5, l'on peut, selon Burrell, Seibert et Robertson (2), une fois que le benzène a été condensé, et le gaz résiduel extrait, au moyen d'une pompe à vide, déduire le pourcentage du carbure condensé, en mesurant la pression indiquée par le manomètre dans l'intérieur du tube, après l'avoir laissé revenir à la température primitive.

De ce que nous venons d'exposer, l'on voit qu'au moyen de la condensation d'une fraction du gaz, on peut séparer un certain nombre d'entre eux, et comme cette opération peut être répétée à une température inférieure, arriver ainsi à diviser, en plusieurs séries des mêmes ou des différents groupes, un mélange de gaz. Nous reviendrons sur ce point en parlant des méthodes combinées; pour le moment nous dirons seulement que dans le cas du 4e groupe, que nous étudions, on pourra contrôler les résultats des méthodes d'absorption (chimique ou physique) au moyen des méthodes de combustion, soit directement sur les gaz séparés par dissolution, adsorption ou condensation, ou bien indirectement, une fois faite l'analyse du groupe suivant, en déduisant de ces résultats, par une combustion de l'ensemble du gaz à analyser, la composition du 4e groupe de la manière que nous expliquerons dans le calcul des analyses par combustion.

5e Groupe. — *Gaz oxydables à basse température, au moyen de catalyseurs.* — Ce groupe comprend seulement l'oxyde de carbone et l'hydrogène, gaz qui peuvent être absorbés par des réactifs appropriés ou bien déterminés par combustion. Nous étudierons

(1) Em. Sainte-Claire-Deville, *loc. cit.*, p. 64.
(2) *Tech. Paper*, 104, Bureau of Mines, 1915, p. 26.

maintenant les méthodes d'absorption de ces gaz, et dans le chapitre suivant, leur dosage par combustion.

Réactions qualitatives du CO et H. — Le caractère réducteur de ces deux gaz permet de les reconnaître par leur action sur le chlorure palladeux, qu'ils noircissent, d'après les équations :

$$PdCl^2 + H^2 = 2HCl + Pd$$

$$PdCl^2 + CO + H^2O = 2HCl + CO^2 + Pd$$

La solution du sel de palladium (et de sodium) doit être complètement neutre et contenir environ 0,5 0/0 de Pd. Brunk ajoute à cette solution la moitié de son volume d'une autre solution d'acétate de sodium à 5 0/0 (1). Pour appliquer cette méthode qualitative il ne faut pas oublier que le noircissement du sel palladeux peut être aussi produit par d'autres gaz réducteurs, tels que les carbures éthyléniques et l'hydrogène sulfuré, qui, en conséquence, doivent être d'abord absorbés.

L'emploi du papier au palladium est, du reste, bien connu pour la recherche des fuites de gaz d'éclairage dans les canalisations. Pour ma part je dois dire que j'ai employé, avec succès, la solution indiquée de ce réactif pour reconnaître, dans l'air de mine, la présence des gaz provenant de la combustion lente des massifs de charbon, le méthane étant sans action sur le chlorure palladeux. Dans ce but on introduit dans une burette Bunte ou simplement dans un tube à deux robinets, rempli d'eau distillée, un volume du gaz à examiner, moindre que celui du tube, et l'on soutire par une certaine dépression une partie de l'eau qui reste et que l'on remplace ensuite par un volume équivalent du réactif. Si l'on place horizontalement le tube, et qu'on le secoue plusieurs fois faisant balançoire, puis qu'on l'abandonne verticalement ou bien un peu incliné, on verra se former à la surface du réactif, si la richesse en CO n'est pas trop grande pour le noircir complètement, une pellicule noire de palladium réduit. Pour fixer les idées, je dirai que, quoique l'on puisse déceler des quantités de CO bien inférieures au millième, à la moitié de cette teneur il suffit de quelques minutes pour obtenir la réaction indiquée. Ce réactif est beaucoup moins sensible à l'hydrogène.

Une autre réaction pour les deux gaz, mais bien plus sensible à

(1) Je conseille de ne faire ce mélange qu'un peu avant l'emploi et de conserver une partie comme liqueur témoin, pour se prévenir contre l'effet d'une réduction due à l'acétate de soude.

l'hydrogène qu'à l'oxyde de carbone, est celle de Zenghelis (1), qui consiste à faire passer le gaz à travers un tube de verre qui porte à son bout un fil ou toile de platine, et qui plonge dans une solution à 1 0/0 de molybdate de sodium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (2). Dans ces conditions, il se produit la coloration bleue de l'oxyde de molybdène. Ce réactif, étant sensible aux autres gaz réducteurs, il faudra les absorber d'avance, s'ils existent dans le mélange.

Il nous reste à examiner maintenant séparément chacun des gaz de ce groupe.

Oxyde de carbone. Recherche et dosage colorimétrique. — La réaction plus caractéristique de ce gaz est son action sur l'oxyhémoglobine du sang, dans laquelle il vient substituer l'oxygène pour former la carbooxyhémoglobine, avec transformation de la couleur qui passe du rouge au carmin rosé. Cette réaction est plus sensible dans l'air désoxygéné et peut être observée à l'œil nu assez clairement pour constituer une méthode colorimétrique quantitative due au chimiste anglais Haldane qui a mis au point le détail opératoire; la précision de cette méthode dépend de la sensibilité de la rétine de l'opérateur aux teintes rouges.

Quoique Haldane estime que l'on peut déceler facilement le dix-millième de CO, dans l'air, d'autres investigateurs ne sont pas arrivés à tirer un si bon parti de cette méthode et ils ont cherché à reconnaître d'une autre manière la modification apportée au sang par l'oxyde de carbone, au moyen du spectroscope. En effet, le sang normal présente un spectre d'absorption avec deux bandes entre les lignes D et E de Fraunhofer, lesquelles disparaissent facilement si l'on ajoute au sang un réducteur faible, et sont remplacées par une seule bande large et faible; comme réducteur on emploie une solution diluée de monosulfure d'ammonium, récemment préparée. Dans les mêmes conditions, le sang oxycarboné présente deux bandes d'absorption, plus rapprochées entre elles et un peu plus étroites, celles du jaune, qui ne disparaissent pas sous l'action du réactif indiqué. Avec cette méthode, que j'ai utilisée dans quelques cas pour reconnaître l'oxyde de carbone dans le résidu d'une explosion de grisou

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1910, t. **12**, p. 729-32.

(2) Ce réactif a été modifié par Giral (*An. de la Soc. Es. de Fis. y Quim.*, 1913) en substituant le HCl par les acides acétique ou phosphorique, dont un léger excès n'a pas d'inconvénient, et ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'une solution neutre et diluée de $PdCl^2$.

avec excès d'air, on peut déceler un millième de CO dans 100 cc. de gaz.

Pour rendre plus sensible la méthode spectroscopique, MM. Ogier et Kohn-Abrest (1) font barboter un volume de l'air (ou de gaz) désoxygéné à travers une goutte de sang, jusqu'à ce que la réaction indiquée soit devenue perceptible, le volume d'oxyde de carbone étant alors inversement proportionnel au volume de gaz nécessaire pour produire cet effet.

Dosage par absorption. — Le principal absorbant de l'oxyde de carbone est le chlorure cuivreux (2) avec lequel il forme une combinaison définie $Cu^2Cl^2.CO, 2H^2O$ dissociable (3) et dont la tension de décomposition est déjà notable à la température ordinaire ; c'est pourquoi on n'emploie généralement les réactifs dérivés de ce composé pour le dosage du CO que quand la proportion de ce gaz atteint au moins un centième.

Ces réactifs sont de trois sortes, acides, alcalins et neutres.

Le chlorure cuivreux acide préparé en dissolvant 27 grammes de ce sel dans 200 cc. de HCl (D = 1,124) est capable, d'après Clowes et Coleman, d'absorber 10 fois son volume de CO (4). Ce réactif a l'inconvénient d'attaquer le mercure et ses vapeurs, si elles n'ont pas été bien absorbées, gênent l'absorption de l'hydrogène par le palladium; par contre, il est d'une préparation très facile et quoique son pouvoir d'absorption soit moindre que celui de la solution ammoniacale, il agit plus rapidement, c'est pourquoi il est souvent employé dans les appareils Orsat et Hempel pour l'analyse industrielle des gaz de combustion.

La solution ammoniacale de chlorure cuivreux, selon Drehschmidt, a l'avantage, sur la solution acide, que l'ammoniaque libre oxyde le CO absorbé avec formation de carbonate d'ammonium d'après l'équation suivante :

$$Cu^2Cl^2CO + 4NH^3 + 2H^2O = 2Cu + 2NH^4Cl + (NH^4)^2CO^3$$

ce qui empêche la saturation du réactif par le CO. La formule recommandée par C. Winkler et G. Lunge (5) est la suivante : 200 gr. de Cu^2Cl^2 et 250 gr. de NH^4Cl dissous dans 750 cc. d'eau, auxquels on ajoute le tiers de son volume d'ammoniaque (D = 0,91)

(1) *Ann. Chim. Anal.*, 1909.
(2) Il forme aussi des composés avec le chlorure platineux.
(3) H. Le Chatelier. Leçons sur le carbone, 1908, p. 249.
(4) *Quantitative Chem. Anal.*, 1907, p. 475.
(5) *Handbook of Technical Gas Analysis*, 1902.

(22° B.). Le pouvoir absorbant de cette solution est de 16, mais son action est lente.

Ce défaut, dû à l'excès d'ammoniaque, a fait chercher une autre manière de préparation de ce réactif, d'abord par Clowes et Coleman (1), puis par Bone et Wheeler (2) qui considèrent que par deux traitements avec ce réactif sans excès d'ammoniaque, l'on absorbe, en cinq minutes, *pratiquement* tout l'oxyde de carbone.

La grande solubilité du chlorure cuivreux dans les chlorures alcalins et autres, avec lesquels il forme sels doubles, a fait pousser les recherches dans cette direction et l'on peut citer la solution de chlorure cuivreux dans l'eau saturée de sel marin qui, selon Le Chatelier (3), absorbe jusqu'à 40 fois son volume de CO et la solution au chlorure de calcium qui, d'après F. P. Treadwell (4), absorberait presque autant que la solution ammoniacale indiquée plus haut.

Dernièrement, des solutions à base de sels organiques de cuivre ont été signalées, et spécialement le formiate cuivreux ammoniacal employé selon Partington (5) pour absorber ce gaz de l'hydrogène utilisé dans le procédé Haber pour la fabrication de l'ammoniaque synthétique.

Tout de même, malgré des traitements successifs, l'on ne peut pas admettre *la totalité de l'absorption* de l'oxyde de carbone par ces réactifs puisque, comme il s'agit d'une combinaison labile, il faut bien comprendre que si, à un moment donné tout l'oxyde de carbone était absorbé, les réactifs se trouvant alors dans le vide, il devraient en dégager au moins une petite partie.

(1) *Loc. cit.*

(2) Ce réactif est préparé par Bone en mettant en suspension de 50 à 75 gr. de chlorure cuivreux (bien blanc) dans 250 cc. d'eau qui contient de 10 à 15 gr. de chlorure d'ammonium, puis en faisant circuler à travers la liqueur un courant d'ammoniaque, jusqu'à dissolution du sel cuivreux et jusqu'à ce que la solution sente nettement l'ammoniaque. On ajoute alors 5 gr. environ de chlorure cuivreux et l'on agite le liquide que l'on garde en flacons bien fermés avec des bouchons de caoutchouc. Ce réactif ne doit pas sentir l'ammoniaque. Coste et Andrews, *The examination and thermal value of fuel*, 1914, p. 28.

(3) Leçons sur le carbone, 1908, p. 250.

(4) *Loc. cit.*

(5) *La Nature*, 1921, p. 177; le lavage de l'hydrogène se fait dans huit tours sous la pression de 200 atmosphères. Or, ce gaz contenant environ 2 0/0 de CO, il suffit que la tension de décomposition du CO dans le réactif employé n'excède pas 1/100 d'atmosphère pour que le gaz soumis à 200 atmosphères ne contienne que 1/20.000 de son volume d'oxyde de carbone à la pression normale.

Erreurs dues à l'absorption incomplète de l'oxyde de carbone. — Mais bien des fois l'on croit avoir bien absorbé l'oxyde de carbone à cause d'une autre source d'erreur, qui vient compliquer l'opération, et c'est la solution dans le réactif d'une partie de l'azote du gaz que l'on analyse. En effet, comme on ne peut pas empêcher le réactif d'être momentanément au contact de l'air, il ne peut pas dissoudre plus de 79 0/0 de l'azote qu'il contiendrait sous une atmosphère de ce gaz pur; or, si l'on analyse un gaz de fumée dont le résidu, après absorption du CO, sera de l'azote presque pur, l'erreur peut être appréciable avec le tube Hempel, à quatre boules, moindre dans l'appareil Orsat si le réactif est séparé de l'air par une couche d'huile et presque négligeable si dans un appareil exact on ne consomme pas plus de 20 cc. de réactif (1). Avec du gaz pauvre en azote, le réactif pourrait en dégager.

Il ne faut pas non plus oublier que ces réactifs absorbants du CO absorbent aussi l'oxygène, l'éthylène, l'hydrogène phosphoré et, à l'exception du réactif acide, l'acétylène, gaz qui, d'après la marche analytique indiquée par nous, ont dû être éliminés déjà.

Ces précautions prises, l'absorption de la majeure partie du CO est en général un avantage pour simplifier; ensuite, les analyses par combustion des gaz restants, si l'on sait tenir compte du résidu inabsorbé. En effet, si on néglige la présence de ce résidu de CO, on peut fausser, à un certain degré, les résultats de l'analyse des gaz combustibles qui suivent, les erreurs se portant au premier abord sur les valeurs de l'hydrogène, le méthane et l'éthane. Voyons maintenant la grandeur de ces erreurs dans les trois cas suivants :

1° Si l'hydrogène est mesuré par absorption, et si le résidu d'oxyde de carbone est absorbé avec lui, les résultats pour l'hydrogène seront trop hauts du volume de CO absorbé;

2° Si l'oxyde de carbone n'est pas absorbé avec l'hydrogène, il restera avec le méthane et l'éthane, et en calculant le volume de ces deux gaz par combustion, comme la formule par laquelle on déduit la valeur du CO mélangé au méthane est la même que celle par laquelle on calcule l'éthane quand il se trouve à sa place (2), il en résulte qu'en négligeant ce fait, nous aurons une

(1) La solubilité de l'azote étant à 15° C. de 0,015, le volume total dissous dans 20 cc. de réactif serait de $0^{cc},30$, soit $0^{cc},06$ de plus sur ce qu'il contenait déjà. Un lavage avec acide sulfurique dilué viendrait à absorber $0^{cc},03$ en plus, soit $0^{cc},09$ au total.

(2) Puisque nous avons $CO = C^2H^4 = 2/3\,(2CO^2 - \text{contraction})$ et d'autre part, $CO = CO^2 - CH^4$ et $C^2H^6 = 1/2\,(CO^2 - CH^4)$.

valeur en excès pour l'éthane égale à la moitié du volume de CO présent, et le méthane en défaut pour le double, soit pour la valeur du CO;

3° Si l'hydrogène est dosé par combustion en même temps que le méthane, la valeur de ce gaz sera en excès pour le volume du CO présent et l'hydrogène diminué tout autant (1).

Dosage de l'hydrogène par absorption. — Cette opération a généralement pour point de départ la propriété de l'hydrogène de former des hydrures métalliques, spécialement avec les métaux alcalins et les terres alcalines, ainsi qu'avec le palladium. Cette absorption a lieu par voie sèche pour les méthodes indiquées, et aussi par voie humide avec le palladium; dans ce but, on place les métaux dans un tube que l'on chauffe vers 300° pour le potassium et le sodium et aux environs de 100° pour le palladium.

L'on peut aussi fixer l'hydrogène sur un acide gras au moyen du nickel divisé comme catalyseur, dans ce but E. Bosshard et E. Fischli (2) ont employé une solution concentrée d'oléate de sodium qui réagit d'après l'équation suivante :

$$C^{17}H^{33}COONa + H^2 = C^{17}H^{35}COONa$$

De tous les métaux qui fixent l'hydrogène, c'est le palladium qui le fait dans des conditions les plus faciles, ce qui a contribué à étendre son emploi. Or, comme dans l'absorption de l'hydrogène par voie sèche au moyen du palladium il se passe des phénomènes de combustion, à cause que ce métal doit être partiellement oxydé pour agir sans l'intervention de l'air, je reporterai l'étude de l'absorption à chaud au moment ou je traiterai des procédés de combustion.

Maintenant, je dois dire quelques mots sur l'absorption de l'hydrogène par voie humide, au moyen du palladium colloïdal. Dans ce but, Paal et Hartmann (3) emploient une solution contenant dans 100 gr. d'eau, 2 gr. de palladium colloïdal et 2 gr. de

(1) En effet, $CO^2 = CH^4$; $H = 2/3$ (contraction $- 2CO^2$). Or, comme la contraction pour le CO est seulement la moitié de son volume et que nous avons attribué au méthane équivalent une contraction double du volume de CO, il entraîne sur la valeur de H un défaut de $2/3 \times 3/2$ CO = CO.

(2) E. Fischli, *Thèse Doctorale, Zurich*, 1915 et *Zeit. Ang.*, 1915, t. 1, p. 365 d'après F. P. Treadwell, *Loc. cit.*

(3) C. Paal et W. Hartmann, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 243, et O. Brunk, *Chem. Zeit.*, 1910, t. 34, p. 1313-14 et 1331-32 d'après G. A. Burrell et F. M. Seibert, *The Sampling and examination of Mine and natural gas.* Bureau of Mines, *Bull.* 42, 1913, p. 56-59.

picrate de sodium. D'après P. Pestschek (1) le pouvoir absorbant de cette solution récemment préparée, serait de 20, sa régénération étant facile par la méthode indiquée par ses auteurs. Les resultats obtenus par Burrell et Seibert (2) aux États-Unis par application à l'analyse du gaz d'éclairage sont assez bons. Ce réactif a toutefois l'inconvénient de mousser beaucoup par agitation, la mousse disparaissant avec difficulté.

Pour l'analyse des mélanges complexes, Paal et Hartmann conseillent d'absorber avant l'hydrogène, l'acide carbonique, les hydrocarbures non saturés, l'oxygène et l'oxyde de carbone, c'est-à-dire les groupes antérieurs. Ils disent que l'oxyde de carbone paraît retarder l'effet catalytique parce qu'il ralentit l'absorption de l'hydrogène. L'oxygène doit être absent parce qu'il se combine avec l'hydrogène en présence de la solution de palladium. Paal et Hartmann ont trouvé que l'éthylène et l'hydrogène forment de l'éthane en présence de cette solution. Ils spécifient enfin, que, même si les hydrocarbures non saturés sont absents ou n'existent qu'en quantités négligeables, le mélange gazeux doit être passé à l'eau de brome afin de purifier les gaz des composés de soufre, phosphore et arsenic, lesquels, même à l'état de traces, retardent l'effet catalytique.

Je considère aussi cette dernière précaution comme nécessaire pour procéder aux combustions fractionnées au moyen du palladium par voie sèche, dont nous parlerons bientôt.

Je crois que cette méthode d'absorption par voie humide peut être utile pour l'analyse industrielle, ou approximative, d'un gaz combustible, sans oublier que si l'oxyde de carbone a été séparé par absorption, le résidu de ce gaz doit se combiner (selon Jahn) à l'hydrogène pour former de l'aldéhyde formique ($CO + H^2 = COH^2$) et augmenter d'autant le volume mesuré.

Observations sur la marche générale de l'analyse par absorption.

Avant de passer à l'étude des méthodes d'analyse par combustion, je dois dire que la marche que je viens d'indiquer pour l'analyse par absorption n'est pas la seule possible, et que des variations importantes peuvent être faites, selon les cas.

Par exemple, si l'acide sulfurique fumant n'est pas employé pour l'absorption du benzène dans le quatrième groupe, ce groupe

(1) *Studien uber Gase. Dissertation des Technischen hochschule zu Dresden.*

(2) *Loc. cit.*

peut se placer avant le troisième et absorber l'oxygène après. Du reste, l'absorption de l'oxygène sous l'influence de l'acide sulfurique fumant ne paraît avoir lieu que si la surface du mercure se trouve à découvert.

Si dans l'analyse des gaz riches en benzène (et exempts d'oxygène) on veut éviter l'emploi de la potasse avant l'acide sulfurique fumant, dans la crainte d'une absorption partielle du benzène, on peut doser le CO^2, après traitement du gaz par l'acide sulfurique fumant, en absorbant ses vapeurs au moyen de l'acide sulfurique à 63° B. et passer ensuite à la potasse pour absorber l'acide carbonique.

Nous avons signalé le cas de l'analyse de l'oxyde azotique selon la méthode de Koehler et Marqueyrol qui absorbent d'abord le N^2O^3, en présence d'un léger excès d'oxygène, par la monoéthylaniline et ensuite l'acide carbonique par la solution d'hydrate de potassium.

Quand nous parlerons des méthodes combinées, on verra en toute clarté que la méthode à employer pour une *analyse exacte* dépend en général des résultats d'une première analyse rapide approximative.

b) Méthodes d'analyse par combustion. (4e 5e et 6e groupe)

L'analyse des gaz par combustion se base sur le fait que si l'on brûle un gaz *avec excès d'oxygène*, le volume des produits de la combustion sera dans un certain rapport avec le volume des éléments composant le gaz, ainsi qu'avec le volume de celui-ci. S'il s'agit d'un gaz hydrocarburé, le volume de l'anhydride carbonique, ainsi que celui de la vapeur d'eau formée auront également un certain rapport avec le volume du carbone et de l'hydrogène que le gaz contient, et de même pour la quantité de SO^2 ou SO^3 produits par les gaz sulfurés, rapportée à leur volume. La même chose se passe avec la diminution de volume (contraction) que subit le mélange par le fait de la combustion. Pour déduire le volume de l'élément brûlé du volume d'oxygène consommé, il faut d'abord connaître si celui-là n'était pas déjà partiellement combiné à l'oxygène, c'est-à-dire si le corps combustible ne contenait pas ce gaz.

Dans le tableau suivant j'ai groupé les constantes de combustion de quelques gaz :

Constantes de combustion de quelques gaz par rapport à leur volume.

Q = Contraction subie. CO^2 = Anhydride carbonique formé

O_C = Oxygène consommé. H^2O = Vapeur d'eau formée.

Gaz	Q	CO^2	O_C	H^2O	Q : CO^2
Benzène	2,5	6	7,5	3	0,417
Ethylène	2,0	2	3,0	2	1,000
Propylène	2,5	3	4,5	3	0,833
Acétylène	1,5	2	2,5	1	0,750
Oxyde de carbone	0,5	1	0,5	0	0,500
Hydrogène	1,5	0	0,5	2	—
Méthane	2,0	1	2,0	2	2,000
Ethane	2,5	2	3,5	3	1,250
Propane	3,0	3	5,0	4	1,000
Butane	3,5	4	6,5	5	0,875

Avant d'entrer dans d'autres détails, je dois insister sur le fait que *pour que la combustion soit parfaite et complète elle doit se faire nécessairement avec un excès d'oxygène* (plus ou moins dilué) car s'il n'en était pas ainsi, les produits de la combustion des hydrocarbures ne seraient pas seulement de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, mais aussi de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, accompagnés quelquefois d'un dépôt de charbon; c'est le cas d'une *combustion imparfaite* (1). Il arrive aussi quelquefois qu'une partie du gaz combustible reste sans brûler et nous sommes alors dans le cas d'une *combustion incomplète* (2) qui peut être en même temps parfaite pour une partie du gaz brûlé et imparfaite pour l'autre partie; on pourrait aussi avoir une combustion *plus ou moins imparfaite mais complète.*

Le rapport des volumes minimum d'oxygène ou d'air qui doivent être mélangés à un volume de gaz combustible, pour que sa combustion soit théoriquement parfaite, constitue ce que j'appelle la limite de combustion parfaite qui est indiquée pour quelques gaz dans le tableau suivant :

(1) Ces cas s'observent par exemple dans la combustion du méthane.

(2) La combustion de l'hydrogène avec défaut d'oxygène est le cas d'une combustion parfaite incomplète, car il reste du gaz sans brûler, mais il n'y a pas formation de produits intermédiaires.

Limites de combustion parfaite.

Gaz	Teneur en 0/0 du gaz combustible, de son mélange avec l'oxygène	l'air
Benzène	11,76	2,74
Ethylène	25,00	6,55
Propylène	18,20	4,47
Acétylène	28,60	7,75
Oxyde de carbone	66,67	29,60
Hydrogène	66,67	29,60
Méthane	33,33	9,48
Ethane	22,20	5,68
Propane	16,67	4,03

Nous n'avons pas inclus dans ce tableau les composés sulfurés, car même avec un excès d'oxygène ils peuvent produire de l'anhydride sulfureux ou de l'anhydride sulfurique suivant les conditions où la combustion se fait (1).

Toutes les teneurs indiquées dans le tableau précédent constituent des mélanges explosifs, dans lesquels on peut augmenter la proportion du comburant jusqu'à atteindre la limite inférieure d'inflammabilité par le haut, point que j'ai appelé limite inférieure d'explosivité parce que c'est seulement quand la flamme se propage librement du haut vers le bas que l'on peut considérer un mélange comme explosif. Ces explosions constituent des combustions rapides.

Par contre, si la proportion d'air, ou d'oxygène, excède celle que nous venons d'indiquer pour que le mélange soit explosif, pour obtenir alors sa combustion il y aura deux moyens : ou bien y ajouter une quantité suffisante de gaz combustible, pour rendre le mélange explosif, ou bien tirer profit de l'excès de comburant pour brûler les gaz au moyen des procédés de combustion lente.

Ces procédés de combustion lente se prêtent dans certains cas à faire brûler, sous des conditions déterminées, quelques-uns des gaz sans détruire les autres, constituant ainsi ce que l'on appelle la combustion fractionnée.

(1) Sous l'influence d'un courant d'hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, les composés sulfurés (thiols et thio-éthers) dégagent leur soufre à l'état d'hydrogène sulfuré (procédé Rollet et Campredon pour le dosage du soufre dans les aciers). Par d'autres procédés d'hydrogénation on arrive au même résultat.

Par conséquent, nous voyons que pour faire l'analyse quantitative d'un gaz par combustion, il est nécessaire de connaître d'abord approximativement sa teneur en gaz combustible pour pouvoir ajouter la quantité d'oxygène dont il a besoin pour brûler si le mélange n'en contient pas assez, si l'on ne préfère pas e mployer l'oxygène à l'état solide sous la forme d'un réactif.

Avant d'entrer en matière nous allons résumer dans le tableau suivant les différents procédés de combustion :

Procédés de combustion.

Forme de combustion		Classe de combustion
Lente	Par l'oxyde de cuivre, anhydride iodique, hopcalite, fil de platine, palladium sous diverses formes, etc.	Fractionnée.
	Par l'oxyde de cuivre, quartz platiné, tube Drehschmidt, grisoumètre, etc.	Totale.
Rapide.....	Par explosion dans l'eudiomètre.....	

Pour bien comprendre les fondements des méthodes de combustion, nous étudierons d'abord celles à combustion lente, c'est-à-dire sans explosion.

Méthodes générales de combustion lente.

Si nous faisons passer un volume connu de gaz combustible une ou plusieurs fois à travers un tube de verre peu fusible, ou de porcelaine ou quartz glacé, contenant de l'oxyde cuivrique chauffé au rouge vif, tout le gaz sera brûlé, et si l'on mesure la quantité de vapeur d'eau et d'acide carbonique formés, on pourra en déduire sa composition élémentaire; c'est en somme la méthode classique de Liebig pour l'analyse des substances organiques.

Par contre, si l'on élève graduellement la température de l'oxyde de cuivre, l'on voit, selon les travaux de Campbell, que l'hydrogène et l'oxyde de carbone brûlent d'abord (1), puis les oléfines et ensuite le méthane, suivi, selon A. H. White de ses

(1) *Am. chem. Journ.*, 1895, n° 17, p. 683, d'après A. H. White : *Technica Gas and Fuel Analysis*, 1920, p. 56-59.

homologues supérieurs. La table suivante résume les résultats de Campbell :

Gaz	Température initiale de combustion	
	CuO pur	Pd-CuO
Hydrogène	175-180° C.	80-85° C.
Oxyde de carbone	100-105	100-105
Ethylène.....	315-325	240-250
Propylène	270-280	220-230
Butylène (iso)	320-330	270-280
Méthane.....	Pas de combustion à 455° C.	

C'est Jaeger (1) qui le premier proposa un dispositif convenable pour utiliser ce principe dans l'analyse des gaz pour doser séparément l'hydrogène et le méthane, car il considérait l'oxyde de carbone comme absorbé par le chlorure cuivreux. La combustion de l'hydrogène avait lieu à 250° C., son volume étant égal à la contraction observée, et le méthane brûlé au rouge vif, en volume égal à celui du CO^2 produit.

Si au lieu de faire circuler le gaz sans oxygène à travers l'oxyde de cuivre on le mélange avec environ six fois son volume d'air, l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont seuls et complètement brûlés, après six passages à travers l'oxyde, sans que le méthane y brûle, l'oxygène consommé étant celui de l'air, l'oxyde de cuivre agissant seulement comme catalyseur. Ce procédé est dû à V. Nesmejelow (2), les volumes de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone étant calculés par les formules que nous indiquerons plus loin.

Je dois faire remarquer ici le caractère catalyseur de l'oxyde de cuivre et qu'en essayant d'appliquer le procédé Nesmejelow j'ai pu me convaincre que l'oxyde de cuivre granulé spongieux est plus actif que l'oxyde en fils. D'autre part, si l'on élève la température, l'oxyde commence à dégager de l'oxygène vers 350° C. et à la température de la fusion de l'or (1064° C.) il fond en se transformant en $Cu^2O.CuO$ (3). Son rôle de catalyseur doit donc diminuer avec l'élévation de température et si l'on n'a pas la précaution de repasser le gaz en refroidissant lentement le tube à

(1) *Journ. f. Gasbeleucht*, n° 47, 1898, p. 764.

(2) *Zeit. anal. Ch.* 1909, p. 264-272.

(3) Voyez à ce sujet la note *Acerca del systema cobre-oxigeno*, par E. Moles et M. Paya, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 1922, où sont signalés avec leurs propres résultats ceux d'autres investigateurs.

oxyde, celui-ci n'aurait pas le temps d'absorber l'oxygène dégagé et le résultat serait faussé. Le pouvoir catalytique de l'oxyde de cuivre est augmenté grandement selon Dunstan et Carr (1) si on lui ajoute un peu de chlorure cuivreux, car sans cette précaution le méthane, même à 900° C., brûle lentement.

Une autre méthode très généralisée pour la combustion lente des gaz découle de l'emploi d'un fil de platine incandescent qui est venu remplacer le fil de palladium employé d'abord par Coquillon en 1876 dans son grisoumètre. Or, si la température du fil de platine n'excède pas le rouge naissant et la teneur de l'air en gaz combustible 10 0/0, l'hydrogène et une partie de l'oxyde de carbone seront brûlés, et après mesure de la contraction éprouvée et du CO^2 produit, ce qui nous permettra de calculer le H contenu et le CO brûlé, on pourra brûler le reste du CO et le CH^4 en portant au blanc la spirale de platine. Cette méthode a été préconisée par Léo Vignon en France et par Léonard Lévy en Angleterre (2).

La facilité avec laquelle une combustion totale peut se faire par cette méthode, a conduit Dennis et Hopkins et ensuite Hempel à l'employer pour faire des analyses avec des mélanges riches en gaz combustibles et oxygène, sans avoir à craindre la combustion de l'azote. Dans ce but Dennis et Hopkins (3) utilisent la pipette Winkler (4), tandis que W. Hempel (5), fait la combustion en employant, au lieu du tube en platine de Drehschmidt, un dispositif semblable à celui de Léonard Lévy.

L'emploi des mélanges concentrés de gaz pour augmenter la précision des résultats, oblige à tenir compte des différences de leur volume moléculaire, ce qui n'est pas nécessaire quand on travaille avec des gaz dilués à plus de 1/7 de leur volume, ou à une pression minima d'environ 100 mm. dans les appareils à volume constant (6). Le tableau suivant donne les valeurs relatives

(1) Voyez une note de R. Wigginton. *The Analysis of mixtures of Hydrogen with the Paraffin Hydrocarbons*, Fuel, Aug., 1922, t. 25, p. 152.

(2) *Journ. Soc. Chem.* ind. 1912.

(3) *Journ. An. Chem. Soc.*, 21-398; *Zeit. anorg. Chem.*, 19.179, d'après W. Hempel, *Methods of Gas Analysis*, 1902, p. 293.

(4) *Zeit. anal. Ch.*, 1889, p. 286, d'après Cl. Winkler, *Handbook of tech. Gas Analysis*, 1902, p. 152.

(5) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1912, H 36, p. 1841.

(6) *Errors in Gas Analysis due to assuming that the Molecular volumes of all Gases are alike*, by G. A. Burrell et F. M. Seibert, 1913, Tech. Paper 54, Bureau of Mines.

de ces volumes à 760 et 100 mm. de pression, en prenant le volume de l'oxygène comme unité :

	Volumes moléculaires	
	à 0° — 760 mm.	à 20° — 100 mm.
CO^2	99,04	—
CO^2 à 20° C.	99,05	99,93
O^2	100,00	—
H^2	100,17	—
CO	100,00	—
CH^4	99,09	—
C^2H^6	99,00	99,90

Méthodes spéciales de combustion fractionnée de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Combustion fractionnée de l'oxyde de carbone. — Le procédé dont nous allons parler est basé sur une réaction étudiée par Ditte en 1870, puis mise au point par Nicloux en 1898 (1) et perfectionnée ensuite par d'autres chercheurs, Nowicki entre autres (2). Il est fondé sur la propriété de l'anhydride iodique d'oxyder le CO, entre 88° et 150° C. (3) avec production d'iode libre d'après l'équation suivante : $I^2O^5 + 5CO = 5CO^2 + 2I$.

Nous pouvons donc en mesurant l'iode libéré ou le CO^2 formé déduire la quantité d'oxyde de carbone préexistant. Quand il s'agit de doser des petites quantités de CO, on mesure l'iode libéré soit colorimétriquement ou bien volumétriquement; mais si la quantité d'iode produite est grande, comme la tension de sa vapeur ne l'est pas, il devient difficile de l'entrainer totalement et l'on préfère alors le retenir au moyen de tournure d'argent ou de cuivre et absorber ensuite le CO^2 formé par l'eau de baryte titrée.

Pour l'emploi de ce procédé, il faut éliminer d'abord du gaz les acides sulfureux et sulfhydrique et les carbures éthyléniques et acétyléniques qui réagissent sur le I^2O^5 à la même température ou avant que le CO. On a cru longtemps que l'hydrogène était sans action sur l'anhydride iodique au-dessous de 135°, mais, d'après les travaux de J. I. Graham et T. F. Winmill (4), ceci n'arrive qu'avec l'hydrogène seul, car en présence de CO il

(1) *C. R.*, 1898, t. 126, p. 746.

(2) *Oesterreich. Zeit. f. B. u. Hut*, n° 1, 1906.

(3) L'anhydride iodique commence à se décomposer partiellement à 165°, s'il contient de l'eau, mais devient stable à 200° C. une fois qu'il est bien anhydre.

(4) *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, p. 1996-2003.

s'oxyde, à une température d'autant plus basse que la proportion d'hydrogène est plus grande : quand la teneur en hydrogène excède 20 0/0, il s'oxyde au-dessous de 100°. Si le mélange de H et CO contient plus de 8 à 9 0/0 de CO, alors l'hydrogène est attaqué par l'iode naissant, produit par la réaction. Si l'hydrogène excède 20 0/0, il faut diluer le mélange dans un gaz indifférent pour obtenir de bons résultats. Dans ces essais le CO était dosé à l'état de CO^2.

Combustion fractionnée de l'hydrogène. — Supposons d'abord que le gaz que nous étudions ne contienne pas d'oxyde de carbone et que nous n'ayons à brûler que de l'hydrogène, seul ou en présence d'autres gaz des groupes suivants.

Comme nous l'avons déjà dit, l'hydrogène peut être partiellement absorbé par le palladium et oxydé en présence de ce métal dans des conditions spéciales que nous allons étudier. A cet effet, je rappellerai que le palladium déposé par électrolyse contient environ 600 fois son volume d'hydrogène, qu'il peut dégager dans le vide en le chauffant au-dessus de 130° C. jusqu'au rouge sombre; mais si le chauffage se fait à 100° dans un courant d'air, alors tout l'hydrogène absorbé est brûlé, et le palladium s'oxyde superficiellement. Le palladium ainsi régénéré absorbe l'hydrogène avec avidité, ce qui, d'après Hempel (1), est dû à la légère couche d'oxyde qui facilite le commencement de la réaction, laquelle débute par une combustion et se continue par une absorption; le même résultat s'obtient avec le palladium calciné à l'air ou directement avec l'éponge ou le noir de palladium.

Donc, si nous faisons passer un gaz contenant de l'hydrogène *sans oxygène*, à travers un tube contenant du palladium sous une des formes que je viens d'indiquer, et chauffé entre 80 et 100°, l'hydrogène sera absorbé en partie et le reste brûlé, et la contraction mesurée, après refroidissement, sera égale au volume de l'hydrogène existant. Mais si le gaz contient de l'oxygène les choses se passent d'une autre façon, car comme l'hydrogène brûlé par le sous-oxyde de palladium est égal à la contraction produite, tandis que celui brûlé par l'oxygène de l'air n'est que les deux tiers de cette contraction, on aurait des résultats douteux à moins de mesurer l'oxygène consommé si celui-ci n'était pas en grand excès.

Nous voyons donc la nécessité d'opérer dans ce procédé en dehors de l'oxygène comme dans la méthode de dosage de l'hy-

(1) W. Hempel, *Methods of gas analysis*, 1902, p. 181.

drogène par voie humide au moyen du palladium colloïdal. Ceci nous oblige soit à remplir d'un gaz inerte l'espace vide du tube à palladium, ou bien, selon la méthode suivie par R. V. Wheeler (1) à faire le vide dans le tube au moyen d'une pompe Toepler puis, après avoir laissé le gaz s'introduire dans le tube chauffé à 100°, à l'extraire par le même moyen exempt d'hydrogène.

Ces inconvénients proviennent de ce que le noir de palladium agit d'une part comme absorbant de l'hydrogène et d'autre comme catalyseur en produisant la combustion de ce gaz à basse température par son propre oxygène ou celui de l'air. Il importe donc de préparer le palladium de manière à utiliser son pouvoir catalyseur spécialement, ce qui a été fait par Cl. Winkler, augmentant grandement sa surface active en le déposant, par précipitation, sur des filaments d'asbeste, qui, ainsi préparés, viennent remplacer le noir de palladium du tube Hempel. Dans la méthode Winkler le gaz est mélangé à une quantité d'oxygène en léger excès par rapport à celle nécessaire pour brûler l'hydrogène, dont le volume est égal aux deux tiers de la contraction produite; le méthane n'est pas oxydé dans ces conditions si l'on évite une marche très rapide du gaz à travers le tube, qui puisse porter à l'incandescence l'asbeste palladié.

Combustion fractionnée simultanée de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence des hydrocarbures saturés. — D'après Hempel (2), l'hydrogène peut être séparé, par le palladium contenant de l'oxyde palladeux, de ses mélanges avec le méthane, l'éthylène, l'acide carbonique et l'azote, sans que la vapeur d'eau et des traces d'ammoniaque l'empêchent; par contre l'*oxyde de carbone*, de grandes proportions de vapeur de benzène ou d'alcool, ainsi que des *traces des vapeurs chlorhydriques* empêchent la séparation (3).

Comme nous le voyons, les recommandations de Hempel sont semblables à celles, plus modernes, de Paal et Hartmann sur l'emploi du palladium colloïdal, que nous avons déjà indiquées. De son côté, Cl. Winkler (4) dit que l'oxyde de carbone brûle

(1) *Record of first series (1908-1909) of the British Coal Dust Experiments (1910)*, p. 67.

(2) *Methods of Gas analysis*, 1902, p. 184 et *Gazanalytische methoden*, 1913, p. 184.

(3) L'auteur explique ce fait en admettant que l'affinité de ces gaz pour l'oxygène de l'oxyde palladeux égale ou excèda celle de l'hydrogène, de manière qu'ils brûlent d'abord aux dépens de l'oxyde palladeux et alors il ne peut plus se dégager assez de chaleur pour rendre possible l'occlusion de l'hydrogène.

(4) *Technical Gas-Analyses*, 1902, p. 142.

moins facilement que l'hydrogène, mais assez bien dans son tube capillaire à asbeste palladié, et il parvient à le brûler avant le méthane en chauffant le tube de combustion au rouge naissant (1); or, comme ce procédé est couramment employé pour doser l'hydrogène après avoir *soi-disant* absorbé l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, et que cette absorption n'est jamais complète, il faut chauffer le tube Winkler vers 400° pour réaliser la combustion de l'hydrogène. D'autre part, Haber (2) a montré qu'un fil de palladium à la température du soufre bouillant (440° C.) brûle l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans un mélange, complètement sec, de ces deux gaz avec le méthane, dilués dans un excès d'oxygène et d'azote. Ceci nous montre que pour brûler dans le tube Winkler l'hydrogène contenant de l'oxyde de carbone, il faut élever sa température d'environ 300° plus haut que pour brûler l'hydrogène sans oxyde de carbone dans le tube Hempel (vers 100°), en s'exposant ainsi à brûler du méthane.

C'est dans cet état de connaissances que j'ai abordé la question en 1907, pour parvenir à réaliser la méthode que j'ai décrite en 1908 (3) et que je vais résumer.

Occupé alors à faire l'étude des gaz résultant de la combustion du méthane avec défaut et avec excès d'air, et voulant contrôler par l'analyse les résultats de mes calculs par les formules dont je parlerai plus loin, j'ai employé d'abord le tube Hempel pour le dosage de l'hydrogène dans des gaz qui ne devaient contenir que des millièmes d'oxyde de carbone, puis le tube Winkler au-dessous de 200° C.

Je suis parvenu, dans ces essais, à brûler l'hydrogène, souillé par le CO, avec moins de facilité que s'il était pur, et même l'oxyde de carbone seul, *si le tube avait été employé avant à la combustion ou l'occlusion de l'hydrogène*. Ensuite, j'ai vu que l'on pouvait parvenir à brûler tant bien que mal l'oxyde de carbone si on ajoutait de l'hydrogène aux mélanges de ce gaz avec l'air, mais les combustions observées n'étaient pas complètes et très souvent elles étaient imparfaites, car les mesures nous donnaient pour le CO *des contractions plus grandes que la moitié du volume absorbé par la potasse*. De ces résultats j'ai conclu à la formation de produits intermédiaires d'oxydation, plus facilement conden-

(1) *Loc. cit.*, p. 146.

(2) Voyez F. P. Treadwell-Kurz. *Lehrb. der. Anal. Chem.*, 1907, p. 571.

(3) Estudio acerca de la determinación volumétrica de l'óxido de carbono. — *Rev. de la Real Ac. de Ciencias de Madrid*, 1908, et *Apéndice a El Grisú en las Minas de Carbón*, 2° Conferencia experimental, 1908.

sables ou absorbables que l'acide carbonique par l'humidité des parois des burettes où l'on opérait. Or, des travaux de Jahn (1) d'où il résulte que si l'on fait passer un mélange de CO et H sur du palladium il se produit de l'aldéhyde formique ($CO + H^2 = COH^2$); de ceux de Berthelot qui considère l'acide formique comme un produit d'addition de l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau ($CO + H^2O = CO^2H^2$) et, enfin, des résultats de Baumann (2) et Traube (3) qui ont démontré que le palladium *hydrogéné* en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau trausforme l'oxyde de carbone en acide carbonique, je suis arrivé à la conclusion suivante : *l'oxyde de carbone ne peut devenir de l'acide carbonique qu'en passant par les états intermédiaires d'aldéhyde formique et d'acide formique, combinaison exothermique, pour laquelle est nécessaire l'intervention de la vapeur d'eau ou simplement de l'hydrogène dans une atmosphère oxydante.* Cette prémisse, pour la méthode d'analyse qui s'ensuit, est d'accord avec les résultats du prof. Bone (4) sur l'oxydation des hydrocarbures, qui n'a lieu qu'avec formation intermédiaire d'alcools et aldéhydes.

Or, pour le dosage de l'oxyde de carbone il ne suffit pas de l'oxyder partiellement, il faut le transformer en acide carbonique, et ceci nous ne pouvons l'obtenir (à une température inférieure à celle de la combustion du méthane) qu'en transformant les produits intermédiaires, aldéhyde et acide formique, en acide carbonique et vapeur d'eau. Si l'on regarde ce mode de combustion de l'oxyde de carbone comme le produit d'équilibre d'une équation de combustion telle que la suivante :

$$3CO + 4O + H^2 + H^2O = COH^2 + CO^2H^2 + CO^2 + 3O = 3CO^2 + 2H^2O$$

il suffira de transformer le CO^2H^2 en $CO^2 + H^2$ pour qu'une partie de COH^2 passe à CO^2H^2 par oxydation et ainsi de suite jusqu'à combustion parfaite. De plus nous avons vu que les vapeurs d'acide chlorhydrique empêchent l'action catalytique du palladium, et comme ceci est une action des acides, il doit en être de même pour l'acide formique, par quoi l'on comprendra de suite l'action paralysante de l'oxyde de carbone sur ce catalyseur.

Le noir de rhodium ayant la propriété de transformer *à froid*

(1) *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, 2e supplément.

(2) *Zeit. physiol. Ch.*, 1881, t. 5, p. 244.

(3) *D. Chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 2325, d'après le *Traité de Chimie Minérale* de Moissan, t. 11, p. 280.

(4) Prof. Smithells Adress to the Chemical Section of the British Association for the Advancement of Science, 1907.

le CO^2H^2 en $CO^2 + H^2$ (1) et de brûler le méthane à chaud, j'en ai tiré parti pour combiner un tube à palladium-rhodium, pouvant réaliser la combustion complète et parfaite de l'oxyde de carbone, sans brûler le méthane. Un tube d'un diamètre intérieur de trois millimètres environ et de 20 à 25 cm. de longueur est courbé en U (*fig.* 13); dans la partie inférieure de ce tube, et occupant le tiers environ de sa longueur totale, on place de l'asbeste palladié Pd (à 20 0/0 environ de Pd), puis on remplit les deux branches droites de l'U jusqu'aux deux tiers de leur longueur totale avec de l'asbeste blanc A non métallisé. Après avoir courbé le tube pour former, à sa partie supérieure, deux branches horizontales, on

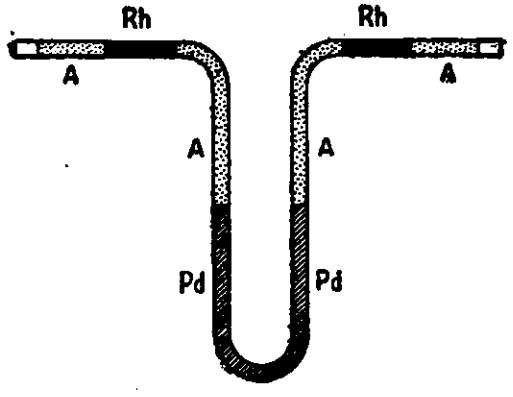


Fig. 13.

introduit dans celles-ci de l'asbeste rhodié Rh (à 10 0/0 environ de Rh) sur les deux tiers de leur longueur, et l'on finit de remplir les branches du tube avec de l'asbeste A, non métallisé, pour retenir l'humidité. Le tube ainsi formé est introduit, jusqu'au niveau inférieur des colonnes d'asbeste qui séparent Pd de Rh, dans un petit bain d'huile, chauffé à l'électricité jusqu'à 180° au maximum. En faisant circuler le gaz en va-et-vient (trois doubles passages) par ce tube, le CO^2H^2 formé sous l'action du Pd est décomposé, par le Rh froid à sa sortie, en CO^2 et H^2 lequel vient brûler à son tour. L'huile chaude est remplacée par de l'huile froide pour faire la lecture.

Afin d'obtenir de bons résultats par ce procédé, il faut opérer avec des mélanges assez dilués, pour que la quantité d'eau condensée ne puisse pas imbiber l'asbeste rhodié et empêcher son action. Il convient aussi de faire remarquer que l'asbeste métal-

(1) Berthelot, *Ann. Ch. Ph.* (3), 1889, t. 18, p. 42; Deville et Debray, *C. R.*, 1874, t. 78, p. 1782.

lisé doit être exempt de sels alcalins qui peuvent fixer ou dégager du CO^2 faussant ainsi les résultats (1).

Les résultats publiés par moi en 1908 (2) sont les suivants, le méthane ayant été brûlé au grisoumètre :

	Mélangé	Mesuré	Différences
	cc	cc	cc
Oxyde de carbone.....	0,783	0,813	+0,030
Hydrogène.....	1,100	1,082	—0,018
Méthane.....	0,413	0,418	+0,005
Air.....	45,654	—	—
Volume total.....	47,950		
Gaz combustibles.....	2,296	2,313	+0,017

Depuis lors, j'ai eu l'occasion de faire plusieurs applications de ce procédé, dont j'ai déjà fait mention en parlant du gaz de Caldones, mais l'application la plus intéressante a été l'analyse des gaz produits par la combustion lente (spontanée) du charbon dans les mines. Les résultats obtenus avec deux échantillons de gaz d'une mine de lignite de l'arrondissement de Castellote (province de Teruel, Espagne) (3) ont été :

CO^2.....	2,01	11,40
CO.....	1,45	8,94
H.....	1,89	11,92
CH^4.....	0,29	1,97
O.....	17,35	4,04
N (p. d.).....	77,01	61,73
	100,00	100,00

Les quatre premiers gaz ayant été dosés dans l'appareil Schondorff-Hauser de la manière indiquée.

Dans le but de contrôler de nouveau le degré d'exactitude que l'on peut atteindre par ce procédé, j'ai dernièrement fait (avril 1922) un essai comparatif entre une combustion lente totale au grisou-

(1) Les composés sulfurés ne paralysent pas cette action du rhodium et selon G. Bredig (*Zeit. Physik. Ch.*, 12.1912, t. 81, p. 385-416, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 20 avril 1913), son activité ne serait durable que si la mousse de Rb contient des combinaisons sulfurées, le Rh provenant de la réduction du Rh^2S^3 par CO^2H^2 étant particulièrement actif.

(2) *Loc. cit.*

(3) Informe sobre análisis de gases y carbones de una mina del término de Castellote (Teruel). *Boletín Oficial de Minas y Metalurgia*, 1917, p. 27-30.

mètre et par le tube de Pd-Rh que je viens de décrire, avec les résultats suivants :

Date	CO 0/0	Diff.	H 0/0	Diff.	Température maxima du Pd	Méthode suivie
8-4-1922...	2,38	»	5,53	»	»	Grisoumètre
10-4-1922...	2,32	— 0,06	5,54	+ 0,01	180° C.	Tube Pd-Rh

Méthodes de combustion rapide.

Tandis que les méthodes de combustion lente s'appliquent de préférence à l'analyse des mélanges dilués, et avec des précautions spéciales aux mélanges explosifs, les méthodes de combustion rapide, dont nous allons nous entretenir maintenant, ne sont employées que pour l'analyse de ces derniers mélanges, et pour les appliquer à l'analyse des mélanges dilués il faudra d'avance les transformer en explosifs par addition d'un certain volume de mélange tonnant ($H^2 + O$).

Ces méthodes ont, sur celles à combustion graduelle, l'avantage de la rapidité, mais, par contre, il faut prendre certaines précautions pour en tirer l'exactitude nécessaire, sans pouvoir toutefois les appliquer à des mélanges aussi riches que le procédé de Dennis et Hopkins par combustion lente à cause de la brusquerie de l'explosion et de la combustion partielle de l'azote.

Voyons maintenant quelles sont les conditions générales pour opérer avec succès.

Le fondement de cette méthode étant la production d'une explosion du mélange combustible, la première condition à remplir est que la teneur en gaz combustible de ce mélange soit comprise entre celle de la limite inférieure d'explosivité (1) et celle de combustion parfaite, soit, par exemple, dans le cas du méthane mélangé à l'air, entre 6 et 9,48 0/0, et entre 10 et 29,60 0/0 pour l'hydrogène. Si nous restons au-dessous de la limite inférieure d'inflammabilité par le haut, la combustion du gaz sera incomplète et en général imparfaite; si l'on dépasse la limite de combustion parfaite, elle sera imparfaite et dans certains cas incomplète. Ceci nous montre que pour faire une analyse par explosion

(1) C'est-à-dire, la limite inférieure d'inflammabilité par en haut.

il faut connaître, avec plus d'approximation que dans d'autres analyses, la teneur cherchée.

Pour résoudre cette difficulté, la méthode générale consiste à supposer que le gaz à analyser est pur, et, en admettant sa composition connue, le mélanger à un volume d'air dans la proportion de la combustion parfaite, puis à le faire passer dans l'eudiomètre. Si le mélange est explosif, il faudra, pour s'assurer que le gaz combustible n'était pas en excès, et après absorption du CO^2 formé, voir s'il reste encore de l'oxygène; si l'explosion ne s'est pas produite, il faudra, ou bien ajouter du mélange tonnant dans la proportion nécessaire pour le provoquer (de 20 à 25 0/0), soit faire passer le mélange inexplosif dans un grisoumètre et le brûler graduellement. Pour faciliter ce travail de tâtonnement, j'ai imaginé un appareil dénommé eudiogrisoumètre (*fig.* 14), dans lequel on peut produire l'explosion du mélange gazeux, ou bien, s'il n'est pas explosif, et sans aucun transvasement, le brûler dans le même réservoir de l'appareil au moyen d'une spirale de platine. Pour la description et l'emploi de cet appareil, je renvoie au mémoire original (1).

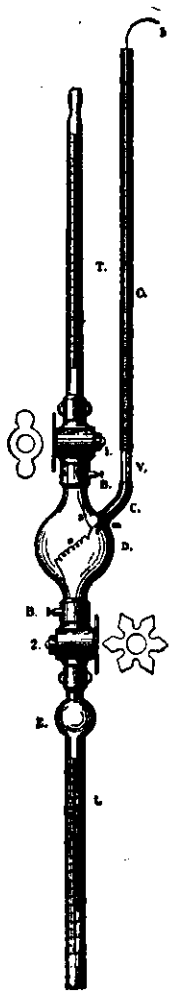


Fig. 14.

Outre cette précaution, il y en a encore une autre, qui découle de l'emploi des mélanges gazeux concentrés, quand on veut obtenir des résultats plus précis. En effet, si l'on approche de la limite de combustion parfaite, c'est-à-dire de 9,48 0/0 pour le méthane et de 29,60 0/0 pour l'hydrogène dans leur mélange avec l'air, on s'expose à laisser une petite quantité de gaz non brûlé; afin de l'éviter, on a suivi, jusqu'à ces derniers temps, la pratique erronée, conseillée quelquefois par des chimistes éminents, d'ajouter de l'oxygène en excès aux mélanges explosifs, avec le double inconvénient de pouvoir oxyder le mercure de l'eudiomètre et de brûler une partie de l'azote que le gaz contient presque toujours, si l'oxygène ne le contient pas aussi. Ces

(1) Eudiogrisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles. *Rev. de la R. Ac. de Cien. de Madrid.* Oct. 1916 a Enero 1917. *An. Soc. Esp. de F. et Q.* Feb. y Mar 1917. — Eudiogrisoumètre. Nouvel appareil industriel pour l'essai des gaz combustibles. *Bull. de la Soc. de l'Ind. Min.*, 1918, 1er liv.

oxydations ont pour conséquence : la première, d'augmenter la valeur de la contraction, et la seconde, de produire, non seulement cet effet, mais dans certain cas d'augmenter aussi la valeur attribuée à l'acide carbonique, faussant ainsi les résultats. Nous allons expliquer les conditions dans lesquelles ces oxydations se produisent et la manière de les éviter.

L'oxydation du mercure dans l'eudiomètre, en même temps que celle de l'azote de l'air, a été étudiée par Bunsen et contrôlée par Regnault et Reiset (1) qui ont montré que si on fait l'explosion d'un mélange de 100 parties d'air avec près de 90 0/0 de mélange tonnant (H^2+O) on voit clairement se produire la combustion de l'azote, avec formation d'azotate mercureux qui se dépose quelques fois en petites aiguilles sur les parois de l'eudiomètre. Pour ma part, je dois dire que j'ai pu voir se produire, sur la surface propre et *sèche* du mercure, au moment de l'explosion, des irisations qui se transforment en une pellicule grise d'oxyde mercureux (2). Il y a un remède facile pour éviter cette cause d'erreur, quand on travaille avec un eudiomètre à deux robinets, c'est de faire sortir le mercure avant d'exécuter l'explosion.

Mais la combustion de l'azote commence bien avant, et, selon Bunsen (3), dans un mélange d'air et de (H^2+O), l'azote commence à brûler si la proportion du mélange tonnant atteint 51 0/0 du volume de l'air, c'est-à-dire, si l'hydrogène mélangé avec l'air à 33 0/0 d'oxygène excède 22,5 0/0. Mes travaux ayant porté spécialement sur la combustion de l'azote dans le cas des explosions de méthane, avec application à l'analyse des gaz combustibles (4), je vais les résumer ici, en ajoutant seulement quelques déductions.

La combustion de l'azote a lieu selon l'équation générale suivante : $aO + bN \rightleftarrows cNO + dO + eN$.

La combinaison se faisant sans contraction, l'influence de la pression est très petite sur l'intensité de la réaction, l'augmentation de la teneur en oxygène influe favorablement jusqu'à ce que le rapport $a : b = 1$, mais c'est la température qui influe notable-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, p. 1819.

(2) El Grisu en las Minas de carbón. Segunda Conferencia experimental, 1908, p 63.

(3) *Méthodes gazométriques*, 1858, p. 65. Busen et Kolbe ont donné des résultats comparables quelques années auparavant, *Ann. Lieb*, t. 59, p. 208; d'après Regnault et Reiset, *loc. cit.*

(4) Sobre el análisis de los gases combustibles por explosion, *An. Soc. Esp. de F. et Q.*, 1913; Sur l'analyse des gaz combustibles par explosion, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.*, Genève, 1913.

ment sur la vitesse de la réaction. Ainsi, selon Jellineck et Nernst (1), le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la valeur limite qui correspond à la réaction complète a les valeurs indiquées aux températures marquées dans le tableau suivant :

t° C.	
1227	1,26 jours.
1627	2,08 minutes
1827	5,06 secondes
2227	0,01 —

Or, les mélanges explosifs de méthane atteignent par combustion en vase clos, selon Mallard et Le Chatelier (2), les températures maxima suivantes pour les mélanges gazeux saturés d'humidité.

t° C.	CH^4 0/0
1660	6,98
1870	8,14
2150	9,76

Si l'on compare ce tableau avec le précédent, on voit que c'est vers 8,14 0/0 de méthane (3) que se trouve la limite qu'il ne faut pas dépasser, si l'on veut éviter la combustion de l'azote. En effet, aux environs de cette proportion de méthane et d'air à 25 0/0 d'oxygène, l'explosion observée dans un eudiomètre sphérique (pipette Pfeiffer) est assez rapide pour que l'on puisse estimer sa durée de l'ordre d'un dixième de seconde, c'est-à-dire qu'elle est finie quand l'azote n'a presque pas commencé à brûler, la durée de la demi-réaction de la combustion de l'azote étant de cinq secondes, soit 50 fois plus grande.

Sans entrer dans des détails, je dirai que les résultats obtenus et publiés par moi en 1913, sont les suivants :

Dates.	Volumes du gaz, cc.	1/2 contraction	CO^2	CH^4 0/0 Déduit par explosion	CH^4 0/0 Déduit par limite d'inflammabil. = 6	CH^4 0/0 Contenu dans le mélange explosif
16-10-12 ..	15,00	12,395	12,39	82,60	82,60	8,32
6-11-12 ..	14,96	12,43	12,46	83,20	83,00	8,35
7-11-12 ..	14,83	12,27	12,25	82,67	82,50	8,22

(1) D'après Ph. A. Guye, « Fixation de l'azote », *Bull. Soc. Chim.*, 1909.
(2) *Ann. Min.*, 1883, p. 547.
(3) Par erreur j'ai dit 8,33 0/0 dans mes publications de 1913.

par lesquels on voit que l'on peut arriver à 8,33 0/0 de CH^4 dans les mélanges sans brûler de l'azote.

Si la combustion du mélbane avait eu lieu à pression constante, la température atteinte serait de 1860°C. (1) pour une teneur de 9,34 0/0 de CH^4. Or, comme dans les eudiomètres à un seul robinet où le travail de l'explosion se fait en partie sur le mercure, les conditions se rapprochent de celles à pression constante, on voit que la limite donnée par Bunsen (2) de 9,1 0/0 (1/11) peut être prise en considération, dans ce cas (3).

Nous pouvons donner une certaine généralité à ces résultats en considérant que, comme la chaleur de combustion du méthane (l'eau étant à l'état de vapeur) est de 8644 cal. par litre de gaz sec, le mélange à 8,33 0/0 développe 720 cal. dans le même volume, et que ce nombre pourra nous servir de base à des essais avec d'autres gaz, sans oublier toutefois que la vitesse de combustion et les chaleurs spécifiques des produits résultants peuvent modifier le rapport.

Je reviendrai sur le problème de la combustion de l'azote dans toute sa généralité en parlant de ce gaz. Pour le moment, nous pouvons dire que l'aspect de la flamme produite par l'explosion, peut nous donner une idée des effets de combustion; ainsi, dans le cas du méthane, une flamme bleu et lente indique un mélange pauvre en gaz combustible et signale, peut-être, une combustion incomplète ou imparfaite; une flamme rougeâtre avec des bords rosés est déjà bonne; lorsque la flamme est jaune, on doit considérer la température comme excessive, mais quand elle est jaune avec des reflets argentés, on peut affirmer qu'il y a de l'azote brûlé.

Combustion des composés sulfurés.

Avant d'entrer dans le calcul des analyses, je crois utile de dire quelques mots sur le mode de combustion de ces composés, que l'on doit avoir séparé avant d'arriver aux analyses par combustion.

La combustion lente du soufre dans l'oxygène sec ou humide donne comme produit principal de l'anhydride sulfureux, qui ne

(1) Mallard et Le Chatelier, *Ann. min.*, 1883, p. 553.

(2) *Gazometrische Methoden*, 1877, p. 127.

(3) J'ai obtenu des bons résultats pour une teneur de 8,6 0/0 en diminuant de 1/5 la pression du mélange dans l'eudiomètre à deux robinets, avant de faire l'explosion (*El Grisú en las Minas de Carbón. Segunda Conferencia experimental*, 1908, p. 63-64).

contient, d'après J. H. Kaste et J. S. Mac Hargue (1), que 2,76 0/0 de SO^3, mais dans l'air humide en excès, la proportion de SO^3 formé est plus grande, sans doute par l'influence des produits d'oxydation de l'azote qui doivent se former pendant la combustion du soufre. Si la combustion a lieu en présence des vapeurs d'ammoniaque, dont une petite partie brûle selon l'équation $2NH^3 + 5O = 2NO + 3H^2O$, et si la condensation de la vapeur d'eau formée est assez lente, la presque totalité du soufre passe à l'état d'acide sulfurique (le procédé du Metropolitan Gas Réferees, de Londres, est basé sur ce fait (2)).

Sous l'action d'un catalyseur autre que l'acide azotique, les mêmes résultats s'obtiennent, et il est facile de voir la formation des fumées blanches d'acide sulfurique quand on fait passer de l'air qui contient une faible quantité d'oxysulfure de carbone sur une spirale de platine portée au rouge sombre.

Dans la combustion rapide de ces composés, il se forme principalement de l'acide sulfureux dans les mélanges explosifs dilués, mais dans le cas de mélanges assez riches pour que la température de l'explosion soit suffisante pour brûler une partie appréciable de l'azote (comme dans la bombe Berthelot-Mahler), et si le combustible (selon Matignon) contient assez d'hydrogène, la presque totalité du soufre passe à l'état d'acide sulfurique.

Calcul des analyses des gaz par combustion.

Nous venons de voir comment par la combustion d'un gaz difficilement absorbable on obtient, à sa place, des contractions ou bien on le transforme dans un gaz facilement absorbable tel que l'acide carbonique. Or, le volume de cette contraction et celui de l'anhydride carbonique produit gardent, comme nous l'avons déjà dit, de même que l'oxygène consommé et la vapeur d'eau produite, un certain rapport avec le volume du gaz brûlé, rapport dénommé « constante de combustion ».

Bunsen, le premier, a étudié, dans toute sa généralité, l'application du calcul à l'analyse des gaz par combustion, mais la très grande généralité de ses équations a obligé, d'abord Regnault et Reiset (3) puis d'autres chercheurs, à déduire des principes déve-

(1) *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell zu Berlin*, t. **41**, p. 600. D'après *Zeit. f. Anal. Chem.*, 1909, p. 312.

(2) Coste et Andrews, *The Examination and thermal value of fuel*, 1914, p. 28.

(3) Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, 1849, p. 364-386.

loppés par Bunsen des formules plus simples applicables aux différents cas particuliers, mais susceptibles de la même généralité.

C'est donc en partant du cas plus simple, pour arriver au plus compliqué, que nous allons étudier ce point intéressant de l'analyse des gaz.

Supposons d'abord les gaz connus.

S'il s'agit d'un seul gaz combustible, il nous suffit d'une mesure de combustion, et, la plus directe à connaître étant la contraction Q obtenue au grisoumètre, on pourra déduire immédiatement celui du gaz, puisque les 2/3 de cette contraction représentent le volume de l'hydrogène; le double, le volume de l'oxyde de carbone; la moitié, le volume du méthane, etc.

Si on analyse uu mélange de deux gaz, il nous faudra alors connaître deux conditions ou deux mesures de combustion pour poser deux équations.

Les cas les plus usuels sont les suivants, dans lesquels Q représente la contraction mesurée avant le CO^2 (1).

Pour les mélanges de CO et H nous avons :

$$0{,}5\,CO + 1{,}5\,H = Q \qquad CO = CO^2 \qquad \text{d'où} \quad H = 2/3(Q - 0{,}5\,CO^2)$$

Pour les mélanges de H et CH^4 nous avons :

$$1{,}5\,H + 2\,CH^4 = Q \qquad CH^4 = CO^2 \qquad \text{d'où} \quad H = 2/3(Q - 2\,CO^2)$$

Pour les mélanges de CO et CH^4 nous avons :

$$0{,}5\,CO + 2\,CH^4 = Q \qquad CO + CH^4 = (CO^2)$$

$$\text{d'où} \quad CH^4 = 2/3[2(CO^2) - Q] \qquad CO = (CO^2) - CH^4$$

Pour les mélanges CH^4 et C^2H^6 nous avons :

$$2\,CH^4 + 2{,}5\,C^2H^6 = Q \qquad CH^4 + 2\,C^2H^6 = (CO^2)$$

$$\text{d'où} \quad C^2H^6 = 2/3[2(CO^2) - Q] \qquad CH^4 = (CO^2) - 2\,C^2H^6$$

Comme dans le cas de deux gaz nous avons besoin, pour le calcul, de deux conditions seulement, nous pouvons remplacer l'une des mesures indiquées par une autre, telle que le volume V, qui ne nous est donné *directement* que pour les gaz purs.

(1) Pour éviter des confusions dans ces formules, nous avons supprimé les coefficients, mais les volumes globaux de CO^2 et H^2O sont représentés entre parenthèses.

Deux cas intéressants d'application sont les suivants :

Mélange de C^2H^4 et C^6H^6, dans le gaz d'éclairage, par exemple, V étant le volume du mélange nous aurons :

$$C^2H^4 + C^6H^6 = V \qquad 2C^2H^4 + 2{,}5C^6H^6 = Q$$

$$\text{d'où} \quad C^6H^6 = 2(Q - 2V) \qquad C^2H^4 = V - C^6H^6$$

Donc si, dans un volume de gaz d'éclairage contenant un volume V du mélange ($C^2H^4 + C^6H^6$), nous mesurons la contraction totale Q' subie par sa combustion, comme par l'analyse du gaz, nous pouvons calculer la contraction q qui correspond au 5e et 6e groupes, laquelle est $q = 0{,}5CO + 1{,}5H^2 + 2CH^4 + 2{,}5C^2H^6$, on déduira immédiatement $Q = Q' - q$, pour pouvoir calculer C^2H^4 et C^6H^6.

L'autre cas est celui du mélange de C^2H^4 et C^2H^6 que l'on peut obtenir par condensation fractionnée et où le volume serait directement mesuré, on aurait :

$$C^2H^4 + C^2H^6 = V \qquad 2C^2H^4 + 2{,}5C^2H^6 = Q$$

$$\text{d'où} \quad C^2H^6 = 2(Q - 2V) \qquad C^2H^4 = V - C^2H^6$$

Dans le cas de trois gaz connus, il nous faut trois conditions, et par conséquent, trois équations.

Le cas le plus usuel est celui du mélange de H, CO et CH^4; si les gaz sont purs, c'est-à-dire s'ils ne contiennent pas d'azote, nous aurons :

$$H + CO + CH^4 = V \; ; \quad CO + CH^4 = (CO^2) \; ; \quad 1{,}5H + 0{,}5CO + 2CH^4 = Q$$

d'où l'on déduit :

$$H = V - (CO^2) \qquad CH^4 = 2/3[Q + (CO^2)] - V \qquad CO = (CO^2) - CH^4$$

Or, comme les gaz ne sont généralement pas exempts d'azote, nous aurions, dans ce cas, un mélange de quatre gaz, dont un inerte, qu'il nous faudra déterminer pour déduire le volume des gaz combustibles. Dans ce but, après combustion du gaz et absorption de l'acide carbonique, on absorbe aussi l'oxygène en excès, et le volume résiduel sera alors le volume de l'azote du gaz augmenté de celui de l'air que l'on aura ajouté par la combustion. Donc, si l'on appelle V' le volume total des gaz combustibles et de l'azote, nous aurons; en appelant N_t l'azote total et N_a l'azote de l'air :

$$H + CO + CH^4 + N = V' \qquad N = N_t - N_a$$

et par conséquent $V = V' - N$.

Par ceci, l'on voit comme il est important, dans ces analyses, de ne pas brûler de l'azote. D'autre part nous voyons que puisque pour doser l'azote on a absorbé l'oxygène en excès, que l'on a pu mesurer aussi, et si en outre on connaît le volume d'oxygène introduit dans le mélange pour sa combustion, le volume O_c de l'oxygène consommé en est immédiatement déduit, ce qui nous donne une nouvelle mesure de combustion très utile à l'analyse.

Mais le volume de l'oxygène consommé n'est pas une quatrième mesure indépendante de celle dont nous avons parlé, car elle se trouve liée avec le volume du gaz, celui de l'acide carbonique formé et la contraction, par l'équation générale suivante :

$$V + O_c = (CO^2) + Q$$

ce qui nous fait voir que ces quatre données n'équivalent qu'à trois conditions, car la contraction n'est en réalité que la résultante des autres mesures, c'est-à-dire que :

$$Q = V + O_c - (CO^2)$$

Donc si, dans les formules qui donnent les valeurs de H, CO et CH^4 que nous avons déduites plus haut, on remplace V ou Q par sa valeur en fonction de O_c on aura de nouvelles formules en fonction de O_c, Q et CO^2 ou bien de V, O_c et CO^2.

Si nous voulons maintenant doser par combustion quatre gaz connus dans un mélange, il nous faudra disposer d'une quatrième condition, qui n'est autre, dans le cas des gaz hydrogénés, que le volume de la vapeur d'eau formée par leur combustion.

Le dosage de la vapeur d'eau, si facile à faire par gravimétrie pour passer ensuite du poids au volume, de la manière indiquée par Regnault (1), n'est pas si simple à réaliser par volumétrie. Bunsen y est parvenu par une méthode très ingénieuse, de la manière suivante : après avoir mesuré le volume du mélange du gaz combustible et de l'air, plus ou moins oxygéné, parfaitement sec contenu dans l'eudiomètre où l'on va faire l'explosion, l'on mesure aussi le volume du gaz après l'explosion en le réduisant en gaz sec à la température et la pression initiales. Ceci fait, on chauffe le tube de l'eudiomètre un peu au-dessus de 100°, au moyen d'une enveloppe contenant une solution saline, et on mesure le volume du gaz dans ces conditions. Admettant que la

(1) Si π est le poids de l'eau, son volume à t° et H mm de pression serait :

$$V_{tH} = \frac{760\pi(1 + \alpha t)}{0{,}806\,H}$$

vapeur d'eau aie, dans les conditions indiquées, les propriétés des gaz et le même volume moléculaire, on calcule le volume du gaz humide à la température et pression initiales pour déduire, par différence avec le volume du gaz calculé sec après explosion, celui de la vapeur d'eau.

Cette méthode, employée avec succès par Bunsen, présente, selon Berthelot (1), des difficultés sérieuses, qui lui donnent un caractère plutôt théorique que pratique. En effet, la mesure des volumes, dans un eudiomètre chauffé, à travers une enveloppe de vapeur ou une solution saline, ne donne pas grande exactitude, et d'autre part, si les parois de l'eudiomètro sont épaisses, celui-ci se casse facilement, par la chaleur, aux entrées des fils de platine; si les parois de l'eudiomètre sont minces, il ne peut pas résister à l'explosion des mélanges riches en hydrocarbures, et avec des mélanges dilués les résultats manquent de précision.

Quoi qu'il en soit, on possède une méthode pour l'analyse d'un mélange de quatre gaz combustibles, en partant des données mêmes de la combustion. Dans ce cas, nous avons supposé que le mélange des gaz ne contenait pas d'azote; s'il n'en était pas ainsi il faudrait le doser comme nous avons dit en parlant du mélange de trois gaz combustibles, pour déduire leur volume. La formule pour calculer la valeur de l'azote est considérée par quelques auteurs comme une cinquième équation (2).

Si l'on voulait faire l'analyse d'un mélange contenant plus de quatre gaz combustibles connus, il faudrait disposer d'autant de conditions, ce qui entraîne un nombre égal d'équations. Dans ce cas, on devrait faire intervenir quelques propriétés (additives) comme pour les gaz non combustibles, telles que la densité (équation proposée par Regnault), la solubilité (équations de Bunsen), les indices de réfraction ou autres que l'on pourrait utiliser. Cependant, nous pouvons dire, d'accord avec Regnault et Reiset (3) : « Le problème est ainsi *algébriquement* déterminé. Si chacune des déterminations numériques était faite avec une *précision mathématique*, les valeurs inconnues déduites par le calcul seraient rigoureuses. Mais, quelque soin que l'on apporte dans les opérations, chacune de ces déterminations comporte une petite erreur. Or, il est facile de s'assurer qu'en faisant varier d'une très

(1) *Traité pratique de l'analyse des gaz*, p. 425.

(2) Voyez W. Hempel, *Gazanalytische Methoden* (4), 1913, p. 100, se rapportant aux travaux de Bunsen.

(3) *Loc. cit.*, p. 385, et Regnault, *Cours élémentaire de Chimie*, 1853, p. 104.

petite quantité chacune des données expérimentales O, Q, CO^2, V, H^2O, O et D, les valeurs des inconnues varient *souvent* de quantités beaucoup plus grandes... Cette observation s'applique particulièrement à la relation que donne la densité du mélange gazeux, parce que celui-ci se compose de gaz dont les densités individuelles ne sont, en général, que peu différentes. »

Nous avons supposé que les gaz du mélange étaient connus; si ce n'était pas le cas, il faudrait alors un nombre de conditions au moins égal à celui des gaz présumés existants.

Ainsi, le mélange $CO + H^2$ à volumes égaux, et dont le rapport $Q/CO^2 = 2$, peut être confondu par ce fait avec le méthane; mais si l'on ajoute la mesure du volume des gaz combustibles, il n'y a plus d'erreur possible, puisque CO^2/V n'est plus le même. Dans d'autres cas, il faut aussi une condition de plus que le nombre des gaz; par exemple le CO qui, par le rapport $Q/CO^2 = 0,5$ peut être confondu avec les vapeurs des hydrocarbures de la série des terpènes (C^nH^{2n-4}), est facilement différencié si l'on connaît le volume car le rapport $CO^2/V = n > 2$ pour ces hydrocarbures, est égal à 1 pour le CO (1). De même, l'éthylène (C^2H^4) et l'éther méthylique ($(CH^3)^2O$) d'une part et d'autre l'acétylène (C^2H^2) et l'oxyde d'éthylène (C^2H^4O), qui ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau, ont besoin, pour être distingués au moyen de l'analyse volumétrique par combustion, de la mesure la vapeur d'eau produite.

Mais il y a encore des cas où la présence simultanée de certains gaz, supposés connus, dans un mélange, empêche de pouvoir déduire par le calcul leurs quantités respectives, si ces gaz forment entre eux ce que l'on appelle des mélanges équivalents, c'est-à-dire capables de produire pour un même volume, par leur combustion, les mêmes mesures caractéristiques.

Ces cas, étudiés soigneusement par Berthelot (2), sont les suivants entre autres possibles :

1° Les gaz *isomériques*, propylène et triméthylène (C^3H^6), butylènes, butanes divers, etc.;

2° Les mélanges *isomères*, formés des mêmes éléments combinés suivant les mêmes rapports, avec condensations inégales, telles que :

$$C^2H^4 + C^4H^8 = 2\,C^3H^6$$

(1) Pour plus de détails on peut voir le travail de MM. Georges de VOLDERE et Guillaume de SMET, *Die Analyse Brennbares Gase. Zeit. anal. Ch.*, 1910, p. 661.

(2) *Traité pratique de l'analyse des gaz*, 1906, p. 452-453.

3° Les mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés ou non, tels que :

$$H^2 + C^2H^6 = 2CH^4 \qquad H^2 + C^4H^6 = 2C^2H^4$$

4° Le mélange de deux ou plusieurs homologues non consécutifs (alternes, pairs ou impairs), qui peuvent être confondus avec l'hydrocarbure intermédiaire entre eux, tels que :

$$C^2H^4 + C^4H^8 = 2C^3H^6 \qquad CH^4 + C^3H^8 = 2C^2H^6$$

et par conséquent :

$$CH^4 + C^2H^6 + C^3H^8 = 3C^2H^6$$

C'est-à-dire que le cas fréquent de trois hydrocarbures saturés consécutifs, ne peut pas être analysé par la seule application du calcul à leur combustion. Dans ce cas, comme dans les autres que nous venons d'indiquer, il faut combiner cette méthode avec celles d'absorption, de solubilité ou de combustion fractionnée et tout spécialement avec la méthode de condensation dont nous parlerons bientôt.

Or, le calcul peut non seulement s'appliquer à l'analyse par combustion des mélanges que nous avons classifiés comme possibles, mais aussi à l'analyse quantitative du produit de la combustion des hydrocarbures, et spécialement du méthane avec défaut ou excès d'air, ainsi qu'à l'étude de la combustion partielle de l'azote par explosion, ce que nous allons exposer rapidement dans les chapitres qui suivent.

Application du calcul à l'analyse du produit de l'explosion du méthane avec défaut d'air.

Pour bien comprendre ce qui se passe dans ce cas, nous rappellerons, par comparaison, ce qui a lieu dans la combustion du méthane avec de l'oxygène en quantité suffisante par l'équation suivante : $CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$, et nous remarquerons que, *si l'on suppose l'eau à l'état de vapeur*, non seulement les poids seront égaux pour les deux membres de l'équation, mais aussi les volumes.

Dans la combustion avec défaut d'oxygène, les choses se passent autrement, et si l'on appelle δ la quantité d'oxygène qui manque pour que son volume soit le double de celui du méthane, nous aurons :

$$mCH^4 + (2m - \delta)O^2 = aCO + bCO^2 + cH^2 + dH^2O - A$$

A étant l'augmentation de volume du mélange primitif par suite de sa combustion imparfaite, l'eau étant supposée à l'état de vapeur, puisque dans ce cas nous aurions :

$$m\,CH^4 = a\,CO + b\,CO^2 = 0{,}5\,(c\,H^2 + d\,H^2O)$$

Si l'on suppose maintenant que la vapeur d'eau est condensée, nous aurons évidemment :

$$Q = (2m - \delta)\,O^2 - c\,H^2 \qquad \text{d'où} \qquad c\,H^2 = (2m - \delta)\,O^2 - Q$$

$$a\,CO + c\,H^2 = 2\delta\,O^2 \qquad \text{d'où} \qquad a\,CO = 2\delta\,O^2 - c\,H^2$$

c'est-à-dire que l'on pourra calculer les volumes de CO et H produits par la combustion imparfaite d'un mélange en quantités connues de CH^4 et O, si l'on mesure seulement la contraction éprouvée, et comme le CO^2 produit est directement dosé, on aura ainsi l'analyse du gaz résultant de cette combustion, le volume de la vapeur d'eau pouvant se déduire par la formule fondamentale :

$$d\,H^2O = 2\,m\,CH^4 - c\,H^2$$

Je ne puis entrer dans de plus longs détails, pour lesquels je renvoie à mon travail original, publié en 1908 (1), mais je vais résumer ici les résultats obtenus.

D'abord, je dois dire que l'équation fondamentale posée plus haut n'est pas tout à fait exacte, parce que dans la combustion du méthane, avec défaut d'oxygène, il reste toujours non consommée une petite quantité s de ce gaz, ensuite, parce qu'il se forme des produits intermédiaires de combustion, tels que l'acétylène et autres produits de polymérisation, des alcools, des aldéhydes et des acides. En outre, j'ai dû admettre, par une série de considérations, qu'il devait se trouver une petite quantité de vapeur d'eau dissociée dans les cas observés où $a\,CO + c\,H^2 > 2\delta\,O^2$. En somme, l'équation fondamentale serait, dans le cas général :

$$m\,CH^4 + (2m - \delta)\,O^2 = a\,CO + b\,CO^3 + c\,H^2 + d\,H^2O + n\,C^2H^2 + s\,O^2 - A$$

le coefficient c comprenant ici tout l'hydrogène et n aussi bien l'acétylène que les autres composés intermédiaires.

Ces considérations faites, je me suis assuré de la concordance suffisante entre les valeurs calculées et les résultats des mesures obtenues par une combustion parfaite des produits de la première

(1) *El Grisú en las Minas de carbón*, Segunda Conferencia experimental, p. 81 et suiv.

combustion imparfaite et dont le tableau suivant donne deux exemples (1) :

Teneur du mélange en CH^4		10,33 0/0		11 0/0	
		mesuré	calculé	mesuré	calculé
Rapportés à 100 parties du mélange initial...	CO	2,56	2,55	4,05	4,04
	H	1,74	1,57	2,72	2,81
Méthode d'analyse par		Grisoumétrie		Explosion avec le mélange tonnant	

Les deux graphiques (*fig.* 15 *et* 16) donnent un idée d'ensemble des résultats. Dans la figure 15 les valeurs sont rapportées au volume initial, et dans la figure 16 la composition du mélange (*after-damp*) est calculée, après déduction de la vapeur d'eau, et rapportée au volume final.

De ces résultats on peut déduire que l'équation *approximative* de l'explosion de l'air avec 12,20 0/0 de méthane, serait :

$$9CH^4 + 13,5(O^2 + 3,76N^2) = 5CO + 4CO^2 + 4H^2 + 14H^2O + 50,76N^2$$

et si l'on fait abstraction de l'azote, l'on voit que dans 45 volumes de mélange explosif il y aurait une augmentation de 9 volumes, si l'eau était à l'état de vapeur, et une contraction de 19 si elle était condensée; ces deux variations seraient de 6,14 0/0 et de 12,95 0/0 dans le mélange réel avec de l'air.

Application de ces formules à l'étude des explosions de méthane avec excès d'air.

J'ai entrepris cette étude (2) comme conséquence des résultats, anormaux en apparence, obtenus dans les analyses eudiométriques des mélanges faiblement explosifs de méthane (3), et en vue de ceux publiés par le professeur N. Gréhant (4), qui a trouvé, dans

(1) *Loc. cit.* Tableau, p. 104.

(2) *El Grisú en las Minas de carbón*, Segunda Conferencia experimental, 1908, p. 65 et 113.

(3) Aux environs de 6 0/0 à la pression ordinaire, et jusqu'à 7,7 0/0 sous une dépression initiale pas plus grande que 1/3.

(4) L'oxyde de carbone (Aide-Mémoire Léauté), résumé du *C. R. de la Société de Biologie*, du 16 jun 1910.

les gaz résultant de l'explosion d'un mélange d'air contenant 6 0/0 de méthane, 1,35 millièmes de CO et 1,63 millièmes dans un autre

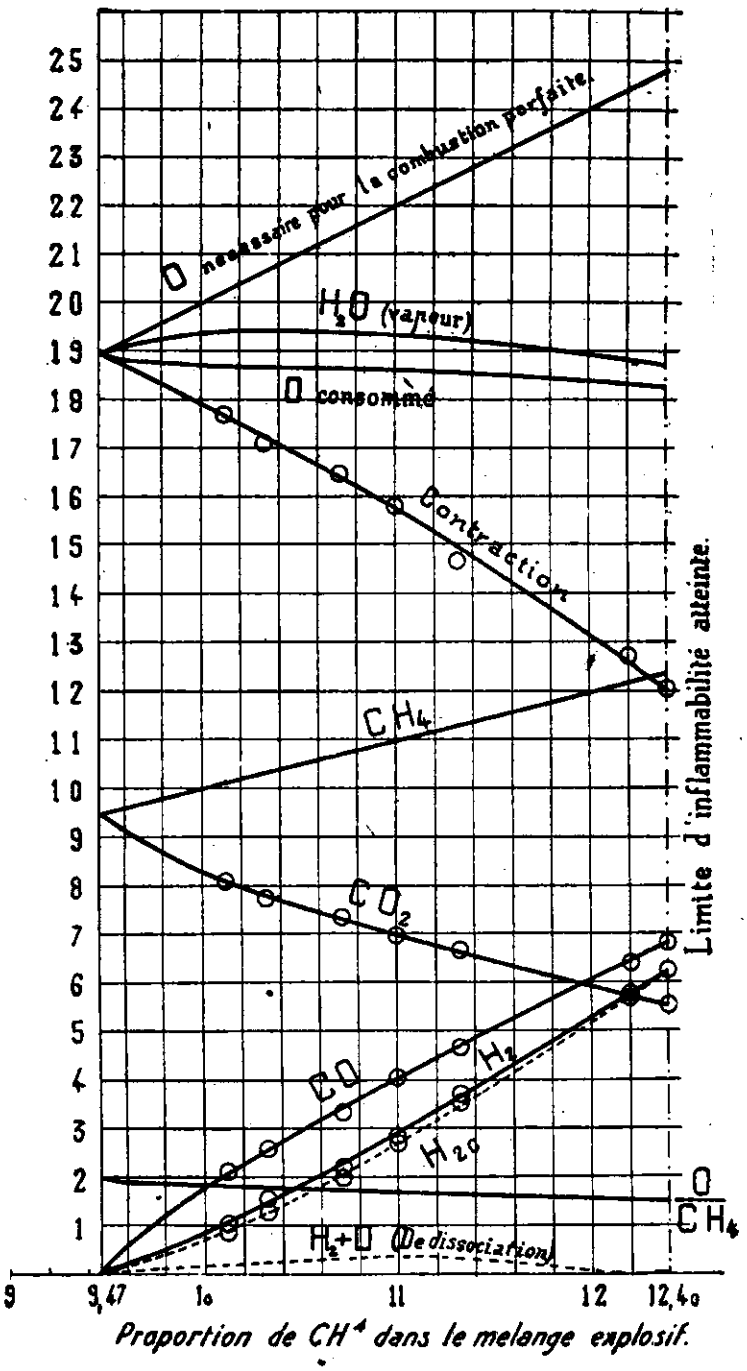


Fig. 15.

mélange, contenant 5,55 0/0 de méthane, l'explosion étant produite par l'incandescence d'un fil de platine.

Pour trouver une explication à ces faits, nous devons étudier

d'abord les conditions dans lesquelles se produit une combustion

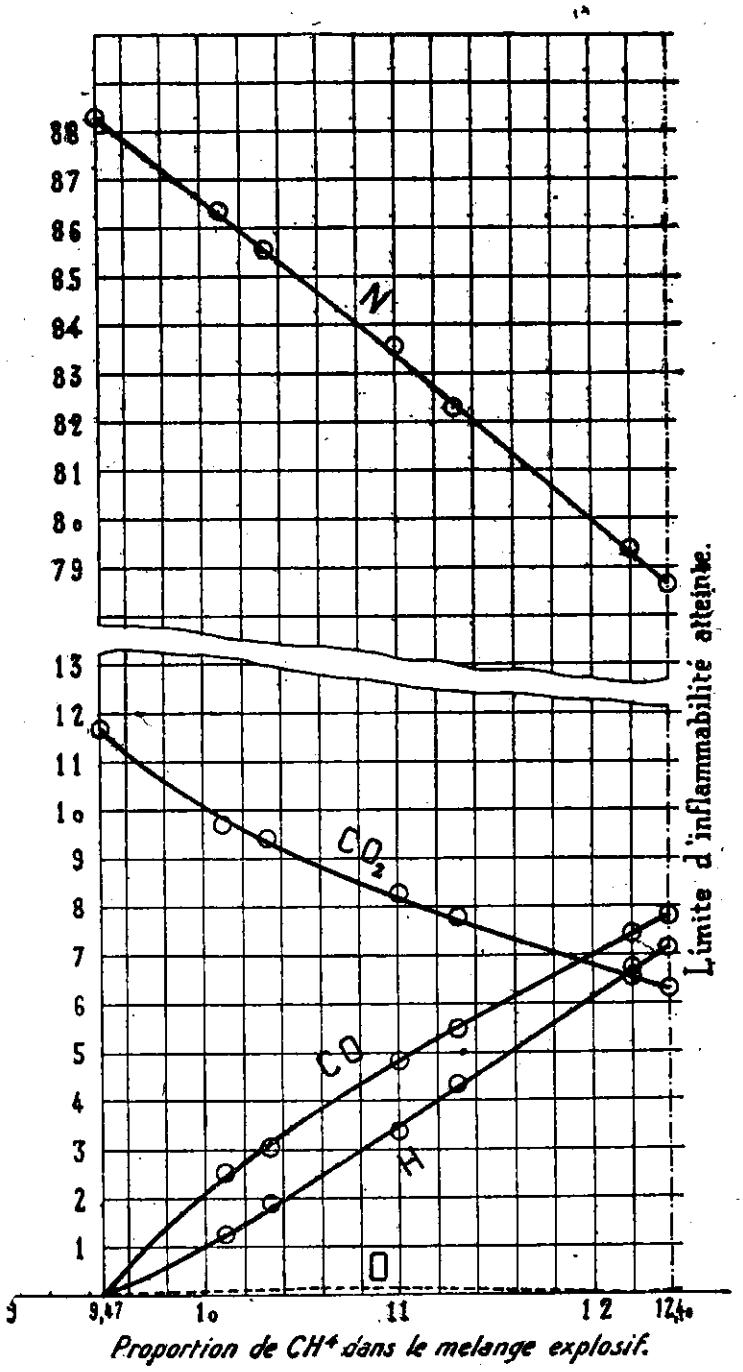


Fig. 16½

eudiométrique. A cet effet, il faut considérer l'explosion divisée en trois périodes :

1° Période d'inflammation;

2° Période de propagation de la combustion;

3° Période d'extinction.

L'inflammation étant produite par une étincelle électrique d'une certaine durée, formant parfois un petit arc, dont la température excède 3000° C., on comprend aisément qu'une petite partie du CO^2 et de H^2O provenant de la combustion puisse se dissocier en CO et H aux environs de l'arc. Or, si le mélange environnant est déjà brûlé, quand l'arc s'éteint, comme les produits de la combustion ne contiennent que peu d'oxygène dilué (1) dans des gaz inertes qui commencent à se refroidir, les conditions ne sont plus très favorables à la recombinaison des produits de dissociation.

Dans la deuxième période, les gaz enflammés projetés sur les parois ou vers l'extrémité de l'eudiomètre, éprouvent un refroidissement rapide, comme dans le tube chaud-froid de Sainte-Claire Deville, refroidissement encore plus grand s'il existe de l'eau ou du mercure dans la partie inférieure de l'eudiomètre, et l'on comprend aisément que si des produits de dissociation viennent à se former, ils ne puissent pas se recombiner totalement.

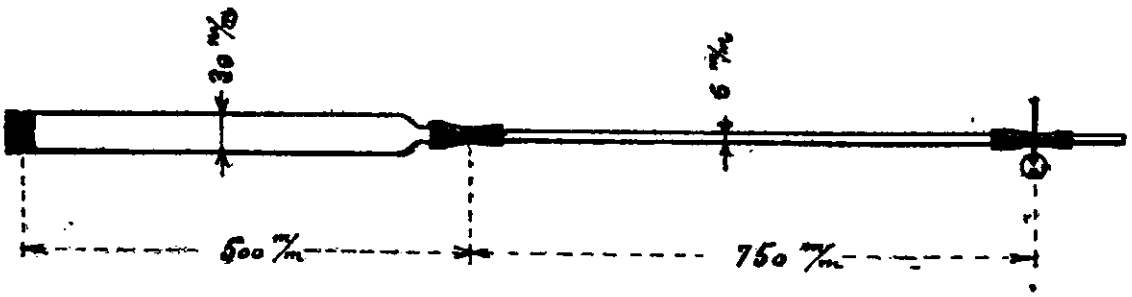


Fig. 17.

D'autre part, comme la vitesse de translation que l'explosion imprime aux gaz combustibles est plus grande que celle de propagation de la combustion, il se produit dans le mélange un mouvement vibratoire, qui a comme conséquence possible le mélange d'une partie des gaz déjà brûlés, avec ceux qui vont brûler. Le résultat de ce mélange est la diminution de la vitesse de combustion avec production de remous, qui finissent par l'extinction de la flamme dans la troisième période.

La formation de ces remous est facile à réaliser expérimentalement. A cet effet, si nous plaçons horizontalement un tube en verre (*fig.* 17) composé de deux parties de diamètres différents, et dont le petit bout peut être fermé à volonté au moyen d'un tuyau en caoutchouc et d'une pince de Mohr, et que nous le rem-

(1) 7,73 0/0 d'oxygène pour un mélange à 6 0/0 de CH^4 et 4,43 0/0 pour le mélange à 7,5 0/0 de CH^4.

plissions d'un mélange à 7,5 0/0 environ de méthane, on observe que si le petit bout est ouvert, l'inflammation par le gros bout se propage tout le long du tube, mais si le petit bout est fermé, on voit la flamme s'arrêter avant d'atteindre la moitié de la longueur du tube étroit. Ceci s'explique facilement parce que dans le tube fermé le mélange des gaz combustibles avec le gaz brûlé se fait plus facilement que dans le tube ouvert; avec des mélanges explosifs vifs, à 9 0/0 de mélhane, par exemple, ces différences ne s'observent pas.

Pour la mesure quantitative de ces effets, j'ai produit l'explosion de mélanges d'air et de méthane à 5,6 et 5,7 0/0 de ce gaz, dans un eudiomètre sphérique à deux robinets (pipette Pfeiffer), l'*étincelle éclatant latéralement*. Dans ces conditions il reste toujours dans l'hémisphère inférieur une partie du mélange à brûler. J'ai dosé dans le résidu de cette combustion le CO et H par combustion fractionnée au moyen de mon tube à Pd-Rh décrit antérieurement avec les résultats suivants (1) :

Teneur en CH^4 du mélange initial		5,6 0/0	5,7 0/0
Rapportés aux volumes du produit de la combustion imparfaite et incomplète.....	CO	0,338	0,093
	H	0,202	0,058
	$\frac{H}{CO + H}$	0,374	0,385

Or comme, selon Nernst (2), le rapport du volume de la vapeur d'eau à celui de l'anhydride carbonique dissocié dans les mêmes conditions, est de 0,73, c'est-à-dire, de 0,42 pour le rapport de l'hydrogène à celui du mélange de volumes égaux des deux gaz, si l'on rapproche de ce chiffre les résultats 0,374 et 0,385 obtenus par moi, on se trouve porté à admettre l'exactitude de mes raisonnements.

Voyons maintenant quelles sont les conséquences de ces phénomènes de dissociation et de ceux de réaction entre les gaz brûlés et le mélange combustible sur les résultats de l'analyse.

Si l'on se rapporte à l'équation générale de la combustion du méthane et si l'on suppose qu'il se produise une dissociation partielle, nous aurons, par exemple :

$$2CH^4 + 4O^2 = CO + CO^2 + 3H^2O + H^2O + O^2$$

(1) *Loc. cit.*, p. 74-75.
(2) *Theoretical Chemistry*, p. 445.

ce qui revient à l'égalité suivante :

$$2CH^4 + 3O^2 = CO + CO^2 + 3H^2O + H^2$$

d'où l'on déduit facilement les conséquences suivantes :

1° Les produits de dissociation (oxygène à part), provenant d'une combustion antérieure, peuvent être considérés équivalents, au point de vue chimique, à ceux d'une combustion imparfaite du corps brûlé avec défaut d'oxygène.

2° L'équation représentative d'une combustion de gaz peut être, en général, divisée en deux parties; l'une, correspondant à la combustion parfaite d'une portion du gaz avec l'oxygène nécessaire, et l'autre, à la combustion imparfaite du gaz restant avec l'oxygène disponible ou consommé dans les conditions de la combustion.

La réaction du mélange d'air et de méthane non brûlé avec les produits de la combustion d'une partie du même mélange revient, en somme, à une combustion avec défaut d'oxygène par dilution du mélange. Or, comme selon les expériences de Haldane et Atkinson (1), la flamme ne se propage plus dans un mélange de méthane, oxygène et gaz inerte quand sa teneur en oxygène descend aux environs de 13 0/0, le mélange des gaz combustibles et des produits de sa combustion doit se trouver, dans l'intervalle qui précède son extinction, dans des conditions semblables aux mélanges explosifs, avec défaut d'oxygène.

Nous pouvons donc utiliser les mêmes équations pour l'étude de la combustion imparfaite du mélange explosif de méthane avec excès d'air pendant les trois périodes. Cependant, nous avons deux cas à considérer :

1° Cette combustion imparfaite est complète.

2° Cette combustion imparfaite est incomplète.

Le caractère général d'une combustion imparfaite de méthane est que la contraction est plus grande que le double de l'anhydride carbonique trouvé, cette différence se trouvant liée à celle des volumes de CO et H produits par l'équation suivante (2) :

$$CO - H = 2/3(Q - 2CO^2)$$

et si nous admettons le rapport $\frac{H}{CO + H} = 0{,}38$ ou $H = 0{,}61\,CO$, nous aurons $CO = 1{,}71(Q - 2CO^2)$ $H = 1{,}04(Q - 2CO^2)$ (a).

(1) *Trans. Inst. Min. Eng.*, vol. 8, 1895.

(2) Cette égalité se déduit par combinaison des équations suivantes, dont nous avons parlé antérieurement :

$$cH^2 = (2m - \delta)O^2 - Q \quad \delta O^2 = aCO + cH^2 \quad mO^2 = mCH^4 = aCO + bCO^2$$

Si l'on désire plus d'exactitude, il faut alors recourir à un système d'équations ou conditions égales, en nombre, à celui des gaz cherchés.

Dans le premier cas considéré, si la teneur du mélange en méthane est connue, il nous suffira de mesurer la contraction et l'anhydride carbonique pour déduire CO et H par les formules suivantes :

$$\delta O^2 = m CH^4 - 1/3(Q + b CO^2)$$
$$c H^2 = (2m - \delta) O^2 - Q$$
$$a CO = 2\delta O^2 - H^2$$

Par contre, si la teneur en méthane n'est pas connue, il nous faudra mesurer l'oxygène consommé : $(2m. - \delta)\ O^2$ et alors on aura :

$$CH^4 = (2m - \delta) O^2 - Q$$
$$a CO = 2/3(Q - 2b CO^2) + c H^2$$
$$m CH^4 = a CO + b CO^2$$

Dans le deuxième cas, celui d'une combustion imparfaite et incomplète, il nous faudra connaître en plus de l'oxygène consommé, le méthane contenu dans le mélange pour pouvoir déduire la quantité qui n'a pas brûlé, et l'on aura en même temps que les valeurs que nous venons d'indiquer pour le CO et H, les suivantes, de toute évidence pour le méthane :

CH^4 total $= m\,CH^4$
— parfaitement brûlé $= b\,CO^2$
— imparfaitement brûlé $= a\,CO$
— non brûlé $= m\,CH^4 - (a\,CO + b\,CO^2)$.

J'ai appliqué ces formules à l'étude de la combustion d'un mélange à 5,46 0/0 de méthane enflammé par le bas (1) et dont on a observé la flamme bleu clair monter lentement avec formation de remous visibles à la fin de la combustion, avec les résultats suivants :

Mesures faites		Valeurs calculées	
	cc		
Volume du mélange.....	150,65	Par les formules exactes.....	CO = 0,333 H = 0,20
CH^4 contenu	8,21		
Q.....	13,20	Par les formules approchées (*a*) basées sur un coefficient expérimental.....	CO = 0,34 H = 0,21
CO^2.....	6,50		
O_c.....	13,40		

(1) *Loc. cit.*, p. 121-123.

De ces résultats on déduit pour la combustion :

		0/0
CH^4 non brûlé.....	(8,21-6,833) : 8,21.....	16,75
— imparfaitement brûlé.....	0,333 : 8,21.....	4,05
— parfaitement brûlé.....	6,50 : 8,21.....	79,20
	Total.....	100,00

7e Groupe. — *Gaz combustibles à haute température.* — *Azote.*

Le dosage de l'azote brut, c'est-à-dire mélangé avec les gaz inertes du groupe suivant, se fait d'une manière indirecte, en mesurant le résidu de l'analyse. Le dosage de l'azote pur, dans l'azote brut, se fait toujours en l'absorbant par voie sèche.

Dosage de l'azote brut. — Ce dosage se fait en brûlant le gaz combustible du mélange par l'une des méthodes de combustion totale lente ou rapide que nous avons indiqué, et après absorption de l'acide carbonique formé et de l'oxygène en excès, il est représenté par le volume du résidu.

Comme nous l'avons indiqué, la combustion de l'azote est déjà sensible vers 1600° pour la combustion lente, et vers 1800° pour une combustion rapide. Or, comme dans la combustion lente on n'excède pas généralement 1200°, on est loin de craindre cet effet, mais dans la combustion rapide ou explosion, méthode de beaucoup la plus employée, il faut prendre, pour l'éviter, les précautions que j'ai déjà indiquées en parlant de cette méthode.

On dit souvent que l'azote brut étant représenté par le volume du résidu de l'analyse, c'est sur lui que viendront s'accumuler toutes les erreurs; or, je crois, avec d'autres, que c'est par la connaissance de sa teneur exacte que l'on peut contrôler l'exactitude de l'analyse, car si, par exemple, on avait calculé comme CH^4 un mélange, à volumes égaux, de CO et H, le dosage de l'azote brut nous le ferait découvrir. Par contre, si dans la combustion rapide de l'azote une partie de ce gaz est brûlé, nous pouvons entacher d'erreur les valeurs des gaz combustibles.

Pour nous rendre compte de la nature de ces erreurs, il suffit de nous rappeler que, sous l'influence de la chaleur, l'azote se combine à l'oxygène, volume à volume, pour former NO; or, par refroidissement et au-dessous de 600° C., d'après Dixon et Peterkin (1), et en présence d'un excès d'oxygène, ce gaz passe successivement à l'état de N^2O^3 et NO^2, qui au-dessous de 150° se polymérise en

(1) *Journal of the Chem. Soc.*, 1889, v. LXXV, p. 613.

N^2O^4, lequel, au contact de l'eau froide, produit la réaction bien connue $N^2O^4 + H^2O = NO^2H + NO^3H$; si l'eau n'est pas froide, on n'arrive à cette équation finale qu'en passant par des réactions intermédiaires.

Donc, après explosion à l'eudiomètre, lorsqu'une partie de l'azote brûle, comme les réactions dont nous venons de parler mettent un certain temps à se développer, on aura des résultats différents suivant la rapidité de la manipulation (1). En effet, dans le cas de l'analyse du grisou par explosion, si nous lisons la contraction avant que la deuxième partie de la réaction (action du NO^2 sur l'eau froide) se soit accomplie, la valeur mesurée de cette contraction sera moindre que le double du volume attribué au CO^2; par contre, si la plus grande partie de la réaction du NO^2 sur l'eau s'est accomplie, la valeur mesurée pour la contraction sera plus grande que le double du CO^2. Si $Q < 2CO^2$, nous pourrons croire à l'existence d'homologues supérieurs au méthane, tandis que si $Q > 2CO^2$ on pourrait l'attribuer à la présence de l'hydrogène.

Pour venir à bout de ces difficultés, le moyen consiste, quand on ne peut pas éviter la combustion de l'azote, à considérer ce gaz *pour la partie qui brûle*, comme un gaz combustible, et après avoir étudié son équation de combustion, la combiner avec celles des autres gaz combustibles pour déduire par le calcul le volume de l'azote brûlé, et connaître alors avec exactitude, non seulement le volume de l'azote brut, mais aussi celui des gaz combustibles qui l'accompagnent. Ces raisonnements ont servi de base à la deuxième méthode (exacte) pour l'analyse des gaz combustibles par explosion, que j'ai publiée en 1913 (2). En effet, comme l'azote en brûlant absorbe deux fois son volume d'oxygène et que le composé résultant est facilement absorbé par l'eau, il s'ensuit que si dans la chambre d'explosion on fait passer, quand cette explosion a eu lieu, la quantité d'eau nécessaire, la contraction produite après absorption de l'oxyde azotique sera égale à trois fois le volume N_b de l'azote brûlé.

Dans le cas où c'est le méthane le gaz combustible qui accompagne l'azote, nous aurons les équations suivantes :

$$2CH^4 + 3N_b = Q \qquad CH^4 = CO^2$$

d'où $N_b = 1/3(Q - 2CO^2)$, c'est-à-dire, que dans ce cas il ne faut

(1) *El Grisú en las Minas de carbón.* Segunda Conferencia experimental, 1908, p. 60-62.

(2) *Nota sobre el análisis de los gases combustibles por explosión. An. de la Soc. Esp. de F. et Q.*, 1913. — *Sur l'analyse des gaz combustibles par explosion. Arch. de Sc. Phy. et Nat.* Genève, 1913.

pas partir de la valeur de la contraction pour déduire le méthane, mais bien du volume de CO^2.

Cependant, il faut suivre un certain mode opératoire pour réussir. Dans ce but, une fois l'explosion obtenue, on fait passer dans l'eudiomètre où elle s'est réalisée un volume connu d'eau, qu'on laisse agir sur les gaz de l'explosion, *jusqu'à disparition des fumées blanches.* Alors, en tenant compte de la pression partielle de l'anhydride carbonique (que l'on déduit facilement du volume absorbé par la potasse), on peut calculer sans difficulté le volume qui s'est dissous dans le volume de l'eau employée pour absorber les vapeurs nitreuses. Voici un exemple des résultats obtenus par moi :

Date	Volume du gaz cc.	Contraction cc.	CO^2 cc.	N brûlé	CH^4 0/0		
					Déduit		Contenu dans le mélange explosif
					par explosion	par limite d'inflammabil. = 6	
31-3-13 ...	24,45	38,65	17,83	1,00	72,92	72,80	12,05

l'air employé contenait environ 38 0/0 d'oxygène.

J'ai essayé de contrôler cette méthode par l'application de mes formules aux résultats douteux d'autres expérimentateurs, et pour cela j'ai tiré parti de l'excellent travail de M. Th. Schlœsing (fils), *Étude sur la composition du grisou* (1), où ce savant à trouvé des valeurs excessives pour la contraction et l'acide carbonique, tout aussi bien pour le grisou que pour le méthane pur (2). J'ai voulu expliquer ce fait par la combustion d'une petite partie de l'azote, car le mélange explosif employé pour l'analyse contenait, dans les deux cas révisés par moi (3), près de 10 0/0 de CH^4 et environ

(1) *Annales des Mines*, 1897, 1re livraison, p. 5-37.
(2) *Loc. cit.*, p. 20.
(3) Grisou. — *Loc. cit.*, p. 10.

Air = 684,31
O = 156,68 — O = 32,20 0/0
Grisou = 96,20 — CH^4 = 9,63 0/0
931,19

Q = 179,52 — CO^2 = 89,62
N_b = 1/3 (179, 52-179,24) = 0,09
CH^4 = 89,62

Méthane pur. — *Loc. cit.*, p. 10.

Air = 709,53
O = 122,18 — O = 29,30 0/0
CH^4 = 93,85 — CH^4 = 10,13 0/0
925,56

Q = 187,88 — CO^2 = 93,78
N_b = 1/3 (187, 88-187,56) = 0,107
CH^4 = 93,78

30 0/0 d'oxygène. Si l'on admet dans ces cas comme correcte la valeur de l'azote brûlé (environ 0,1 0/0 du méthane) déduite des formules antérieures, les principaux doutes sur la composition des grisous, soulevés par le travail de M. Schlœsing, disparaissent.

Si en plus du méthane il existait de l'éthane dans le gaz à analyser, les formules à employer seraient :

$$C^2H^6 = 2O_c - 4/3[Q + (CO^2)]$$
$$CH^4 = (CO^2) - 2C^2H^6$$
$$N_b = C^2H^6 + Q - O_c$$

Dosage de l'azote par absorption. — L'affinité de l'azote pour certains corps, tels que le bore, le titane, le calcium, le magnésium et l'aluminium sous l'action de la chaleur est connue depuis longtemps. De tous ces corps, presque le seul employé aujourd'hui, dans un but analytique, est le calcium, sous forme de râpures contenues dans un tube de verre peu fusible ou de quartz transparent ou émaillé, chauffé au rouge, dans lequel on a fait le vide au préalable et d'où, après passage du gaz, on extrait le résidu non absorbé au moyen d'une pompe, pour le mesurer.

Par cette méthode on peut doser l'azote dans le résidu de l'analyse des gaz combustibles et connaître par différence le volume du mélange des gaz rares qui, comme MM. Moureu et Lepape l'ont fait voir, entrent dans la composition des gaz naturels combustibles ou non.

8e Groupe. — *Gaz inertes.*

Ces gaz n'ayant pas d'affinités chimiques (autres que la formation d'hydrates) leur séparation doit se faire par des moyens purement physiques.

Le résidu laissé par l'azote brut, après absorption de l'azote chimique par le calcium, est ce que l'on peut dénommer l'argon brut, c'est-à-dire le gaz découvert et extrait de l'air pour la première fois par Lord Raylaigh et Ramsay, en 1894. Peu de temps après Kellas, (1) et Schlœsing (2) dosèrent ce gaz dans l'azote de l'air ; puis, en 1897 (3), Schlœsing fit connaître le résultat de ses travaux pour le dosage de l'argon dans le grisou.

Ce sont Ramsay et Travers, qui en 1901 (4), obtinrent par dis-

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. **59**, p. 66.
(2) *C. R.*, t. **121**, p. 605.
(3) *Annales des Mines*, 1897, 1er liv.
(4) *Phil. Trans.*, 1901. *Proc. Roy. Soc.*, p. 63-64. Voyez TRAVERS, *Study of Gases.*

tillation fractionnée de l'air, en plus de l'argon, le néon, l'hélium, le krypton et le xénon. La séparation de ces gaz étant une opération longue et fastidieuse, les méthodes d'adsorption perfectionnées par Dewar en 1904 ont fait faire un grand pas vers une séparation analytique. La mise au point de ce procédé a été faite en France par MM. Moureu et Lepape.

Nous ne pouvons pas entrer ici dans de longs détails sur le procédé dont nous venons de parler, mais nous allons le décrire dans ses grandes lignes. D'abord je rappellerai que la proportion des gaz rares dans l'argon brut étant bien moindre que celle de l'argon dans l'air (près de 1/100), il faut disposer d'une quantité de gaz plus considérable que pour le dosage de l'argon. Donc, si après avoir extrait l'argon brut par le moyen indiqué antérieurement, on le fait passer plusieurs fois à travers un tube contenant du charbon de noix de coco refroidi par l'air liquide, les gaz plus lourds et moins volatils que l'azote (argon, krypton et xénon) seront adsorbés par le charbon, et seulement le néon et l'hélium resteront libres. Le krypton et le xénon pourront être séparés à leur tour de l'argon si, après les avoir dégagés du charbon par chauffage, on les fait circuler de nouveau par le même tube refroidi à — 23°, par le chlorure de méthyle bouillant. Le néon et l'hélium peuvent être séparés entre eux par condensation du premier gaz au moyen de l'hydrogène bouillant dans le vide. La séparation du xénon et du krypton étant assez difficile, l'on se contente généralement pour leur dosage des mesures spectrophométriques comparatives, avec des mélanges à teneur connue, méthode à laquelle nous avons fait référence en parlant de l'analyse spectrale qui sert de contrôle à la méthode de séparation que nous venons d'expliquer.

Méthodes combinées d'analyse.

Dans le cours de cette conférence nous avons vu comment la méthode générale pour l'analyse des gaz dépend d'abord de la combinaison des méthodes chimiques d'absorption et de combustion puis, dans le dernier groupe, avec les méthodes physiques de distillation ou condensation et d'adsorption. C'est de la généralisation de cet assemblage des diverses méthodes et appareils correspondants, que dépend le progrès dans l'analyse des gaz. Or, la recherche et la séparation des gaz sont d'abord facilitées par leur concentration au moyen de méthodes qui nous permettent de diviser un mélange en diverses portions contenant chacune une

série de groupes moins nombreux que le mélange originel, et partant d'une analyse plus facile.

Au point de vue général, cette concentration des gaz peut se faire de diverses manières, que quelques exemples feront mieux comprendre, à savoir :

1° *Par combustion totale.* Pour doser dans l'acétylène le SH^2, PH^3, SiH^4, on brûle le gaz dans un appareil approprié, et l'on dose ensuite le S, P et Si dans les produits condensés de la combustion ;

2° *Par combustion partielle ou oxydation graduelle.* En plus des procédés de combustion fractionnée, que nous avons décrits, on comprend facilement qu'une oxydation appropriée de certains hydrocarbures puisse les transformer en composés intermédiaires plus faciles à concentrer et séparer;

3° *Par hydrogénation*, en présence d'un catalyseur, tel que le palladium, ainsi que M. Vollers l'a montré dernièrement (1) pour transformer l'éthylène, propylène et butylène en éthane, propane et butane, et faciliter leur dosage dans certains cas ;

4° *Par condensation à basse température* ;

5° *Par adsorption à moins basse température.*

Le quatrième et le cinquième procédés, pouvant réunir les avantages de s'appliquer aux concentrations des gaz dans plusieurs cas et à leur séparation dans bien d'autres, je dois dire encore quelques mots sur leur emploi.

Concentration et séparation des gaz par condensation à basse température. Pour bien comprendre cette méthode il suffit de jeter un regard sur le tableau ci-contre.

Par l'examen de ce tableau on voit que les gaz les plus facilement absorbables, étant en général les moins volatils, si nous refroidissons un mélange gazeux par de l'hydrogène liquide bouillant dans le vide, tous les gaz, à l'exception de celui-là et de l'hélium, seront condensés, et si l'on élève graduellement la température, les derniers à reprendre l'état gazeux seront les gaz des premiers groupes de notre classification générale.

Dans certains cas, la différence de la tension des vapeurs de deux gaz voisins est assez grande pour permettre une bonne séparation entre eux; d'autres fois, on extrait par évaporation un groupe de gaz que l'on devra plus tard analyser par un autre procédé.

(1) *Zeit. f. ang. Chem.*, 1922.

Classification des gaz selon leur volatilité.

	Liquide		Solide		Tension à — 185°
	Temp. °C.	Pression atms.	Temp. °C.	Pression cms.	
Hélium	— 268,7	1,00	— 271,8	22,8	Appréciable.
Hydrogène	— 252,7	»	— 258,7	3,5	
Azote	— 194,4	»	— 210,5	6,2	
Oxyde de carbone	— 190,0	»	— 207,0	10,0	
Oxygène	— 181,4	»	— 227,0	< 0,6 ?	
Méthane	— 164,7	»	— 184,0	8,0	
Ethylène	— 104,0	»	— 169,0	< 0,1 ?	Négligeable.
Ethane	— 93,0	»	— 177,5	< 0,01 ?	
Acétylène	— 81,0	1,25	— 85,0	76,0	
Ac. sulfhydrique	— 63,5	1,00	— 86.0	76,0	
Ac. carbonique	— 57,0	5,00	— 78,0 — 125,0	76,0 0,5	
Ammoniaque	— 33,5	1,00	— 75,5 — 78,5	76,0 15,8	
Propylène	— 50,0	1,00			
Propane	— 45,0 — 78,0	1,00 0,20			
Butane (iso-)	— 17,0	1,00	— 118,0	0,01 ?	
Butane (nor-)	+ 1,0	1,00			
Benzène	+ 80,0	1,00	+ 5,4 — 10,0	76,0 1,5	
Eau	+ 100,0	1,00	0,0 — 50,0	0,45 0,003	

J'ai déjà fait référence, dans les méthodes physiques d'analyse, à celle que MM. Lebeau et Damiens (1) ont mises au point avec application spéciale aux gaz combustibles, et dont l'analyse du gaz d'éclairage nous servira d'exemple descriptif.

Après avoir absorbé tous les gaz possibles, y compris la plus grande partie de l'oxyde de carbone, on procède à la liquéfaction des gaz restants par immersion du réservoir dans l'air liquide. Si l'on évapore ensuite les gaz liquifiés dans le vide, en faisant l'extraction au moyen d'une trompe à mercure, on recueillera l'hydrogène et le méthane avec l'oxyde de carbone non absorbé.

(1) *Loc. cit.*

Il restera dans le réservoir l'éthane avec le propane et les butanes, dont la tension de vapeur est pratiquement nulle à la température d'ébullition de l'air liquide. S'il n'y a que de l'éthane, on n'aura qu'à séparer de l'air liquide le réservoir à gaz pour le vaporiser et le mesurer après extraction; mais si, en plus de l'éthane, il existe des homologues supérieurs, on devra remplacer le vase à air liquide par un autre contenant de l'isopentane refroidi à environ — 127° en faisant tomber sur lui de l'air liquide goutte à goutte. Dans ces conditions on pourra extraire, au moyen d'une trompe, tout l'éthane et une partie du propane et laisser comme résidu le reste du propane avec l'isobutane (1) que le mélange peut contenir, car la tension de vapeur de ce gaz est pratiquement nulle à — 118°.

En opérant de cette manière, les auteurs de ce procédé sont parvenus à n'avoir jamais ensemble, pour un dosage par combustion, plus de deux carbures consécutifs d'un même groupe, évitant ainsi la formation de mélanges équivalents, ce qui donne à cette méthode une grande généralité.

Comme je l'ai déjà dit, l'un des avantages de ce procédé est dans certains cas la facilité de s'appliquer à la concentration de quelques gaz dans une des fractions de la distillation. Dans le but de donner à cette méthode la plus grande généralité, j'ai utilisé les enseignements de mes prédécesseurs pour combiner un appareil avec lequel j'ai pu faire, en 1915, l'analyse du gaz naturel de Caldones, dont j'ai parlé antérieurement.

Dans cet appareil (*fig.* 18) j'utilise le tube mesureur avec son tube de pression comme pompe à vide, le robinet G du tube gradué étant à double voie (Greiner et Friedrichs). Par ce robinet le tube mesureur peut être mis en communication soit avec le réservoir R à liquéfier le gaz, soit avec l'extérieur, ou bien avec l'intérieur d'une pipette Hempel-Pfeiffer H pourvue d'un robinet Winkler W. Pour faire une analyse, le gaz ayant été introduit dans la pipette H, on fait le vide dans le réservoir R, de volume connu, en faisant manœuvrer convenablement le tube P et le robinet G de l'appareil; cette opération finie, on mesure la différence de niveau du mercure entre M et P pour contrôler le vide obtenu. Le tube de connection entre G et W étant rempli de mercure, on fait passer le gaz en M et on le mesure, puis on tourne le robinet G de manière à faire entrer le gaz en R, que l'on aura immergé dans l'air liquide du vase V, pour le condenser avec dépression ou moyennant une certaine compression, si c'est néces-

(1) La tension du butane normal est beaucoup plus petite.

saire. Faisant ensuite la manœuvre inverse, on peut évaporer une partie du gaz liquéfié, et après l'avoir mesuré en M. le conduire à H.

Pour bien comprendre la généralité de ce procédé, je vais expliquer son application à l'analyse du gaz naturel de Caldones. Dans la première extraction, nous aurons la plus grande partie de l'azote avec les petites quantités d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène que le gaz peut contenir, ainsi qu'une certaine quantité de méthane. Si l'on mesure le volume de cette première

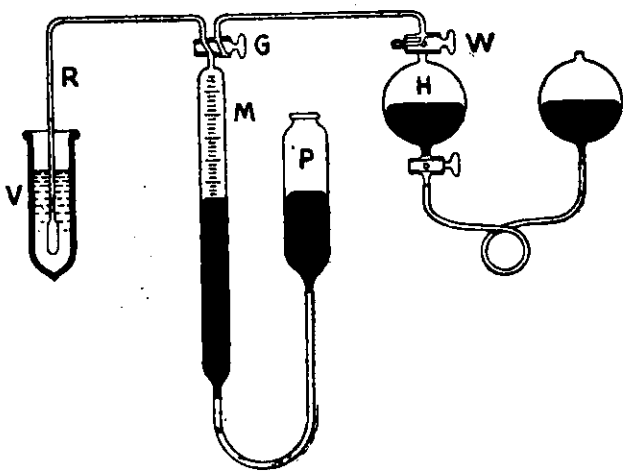


Fig. 18.

extraction, on verra qu'il est plus grand que celui de la deuxième; quand on s'aperçoit que le volume de deux extractions consécutives est le même, on arrête un moment l'opération pour mesurer le volume total de cette portion, où l'on a concentré les gaz les plus volatils avec ceux de moindre volatilité, mais plus dilués, et la transvaser ensuite de la pipette H à un autre réservoir. Par la suite de l'opération on extrait le méthane, dont la tension de vapeur est d'environ 8 mm. à la température de l'air liquide. Quand le vide est près de se refaire, on peut séparer le vase à air liquide, et après avoir laissé s'évaporer le résidu, le condenser de nouveau ; on évite ainsi qu'une partie du méthane puisse être retenue par dissolution dans l'éthane. A la fin il reste un résidu d'éthane avec les gaz de même ou moindre volatilité et dont la séparation peut se faire avec cet appareil en suivant les indications exposées dans la description du procédé de MM. Lebeau et Damiens.

Concentration et séparation des gaz combustibles par adsorption. — Il me reste encore à dire quelques mots sur ce procédé avant de finir la conférence.

Nous avons déjà exposé en parlant des gaz inertes, une importante application de ce procédé pour leur séparation, et aussi une méthode pour le dosage du benzène dans le gaz d'éclairage. Le besoin de chauffer le charbon pour extraire la totalité du gaz adsorbé peut être un inconvénient pour appliquer ce procédé à certains gaz combustibles faciles à décomposer; mais s'il s'agit seulement de leur concentration, il peut être utilisé pour obtenir les mêmes effets qu'avec la condensation, sans avoir recours aux très basses températures.

En effet, il suffit de se rappeler que le charbon de noix de coco absorbe l'air en quantité suffisante, à la température de l'air liquide, pour créer dans le réservoir qui le contient le vide de Hittorf, c'est-à-dire pour concentrer l'air sur le charbon et le cas échéant, les gaz plus volatils sur le résidu; il en est de même pour l'absorption de l'acide carbonique par le charbon entouré de neige carbonique à — 78° C. A ces mêmes températures la tension de l'air liquide et de l'acide carbonique solide est d'une atmosphère.

Par l'emploi du charbon animal, spécialement préparé, G. Vater et W. Hempel (1) ont donné, pour le pouvoir d'adsorption de divers gaz par 1 cc. de ce charbon, les valeurs suivantes, supérieures à celles du charbon de noix de coco, à la température de l'acide carbonique solide :

	Volumes.		Volumes.
Hydrogène	19,5	Méthane	174,3
Argon	92,6	Ethane	275,5
Azote	107,4	Ethylène	360,7
Oxygène	122,4	Acétylène	488,5
Oxyde de carbone ?	139,4	Ac. carbonique	568,4

En observant ce tableau, on comprend bien que la concentration des impuretés d'un gaz, en vue de leur analyse, puisse se faire facilement par ce moyen.

Je dois encore rappeler ici les travaux de Villard sur la formation à basse température des hydrates de divers gaz, parmi lesquels nous pouvons citer le méthane, l'éthane, le propane, l'éthylène et l'acétylène, propriété qui pourrait conduire aussi à une méthode de séparation des gaz, ce qui nous fait comprendre que le dernier mot sur l'analyse des gaz n'est pas encore dit et que le chemin reste ouvert aux investigateurs.

(1) *Zeit. f. Electrochemie*, 1912, S. 725. Ce charbon est préparé en imbibant le charbon animal d'une solution au dixième de sang de bœuf et chauffant ensuite à 600°. (W. Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 1913, p. 151.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JUILLET 1923

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Louis KIENTZ, fabricant de vernis, 23, rue Delizy, à Pantin.

Sont nommés membres non résidants :

M. Charles MONARD, ingénieur-chimiste, Institut de chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse.

M. Régis MIQUEL, chimiste, 8, rue du Terral, à Rodez.

M. Frédéric A. HESSEN, licencié ès sciences, Institut du pétrole, 4, allée de la Robertsau, à Strasbourg.

M. André SIROT, chef des travaux à la Faculté des Sciences, 2, rue Berthezènes, à Alger.

M. Maurice Alexandre DESCAMPS, agent technique d'artillerie, chimiste à l'Arsenal de construction d'Anvers, 19, rue des Cinq-Coins, à Berchem-Anvers (Belgique).

M. GIETZ, 2667 Jorge Newbery, à Buenos-Aires.

M. Diaz OROZCO, 1684 Ramon L. Falcon, à Buenos-Aires.

M. RECODER, 5442 Guanacache, à Buenos-Aires.

M. ZANALDA, 7281 Rivadavia, à Buenos-Aires.

M. SERZA, 1441 Arenales, à Buenos-Aires.

M. GAIBROIS, 411 Moreno, à Buenos-Aires.

M. le professeur Dr Georges PAMFIL, directeur de l'Institut pharmaceutique de l'Université, à Cluj (Roumanie).

M. Ernest BOTH, chef des travaux à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

M. Jean BUDA, pharmacien en chef de la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

Mlle Hélène Frim, assistante à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

Mlle Eugénie Sapuneanu, pratiquante à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

Mme Dr I. Dienes-Gotz, chef des travaux à l'Institut pharmaceutique de l'Université, à Cluj.

Mlle Georgette Puscariu, préparatrice à la pharmacie des Cliniques universitaires, à Cluj.

M. G. Le Floch, ingénieur-chimiste, chef de Laboratoire à la Cie Nationale des Matières colorantes, 116, rue de la République, à Creil (Oise).

Sont proposés et nommés membres résidants :

M. Léon Bass, 15, rue Perdonnet, à Paris;

M. René Baudier, 46, boulevard Émile-Augier, à Paris;

M. Charles Louis Bourguignon, 118, avenue Mozart, à Paris;

M. André Fautelet, 14, rue Mouton-Duvernet, à Paris;

M. Jacques Monceaux, 20, rue Saint-Romain, à Paris;

ingénieurs à la Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis;

présentés par MM. Thesmar et Fourneau.

M. René Delord, ingénieur-chimiste, 199, rue Lecourbe, à Paris (XVe), présenté par MM. Chauvenet et Fourneau.

M. Antoine Willemart, ingénieur-chimiste, 20, rue des Écoles, à Paris (Ve), présenté par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

Sont proposés et nommés membres non résidants :

M. Georges Mourier, ingénieur-chimiste I. C. B., à Fontenay-le-Vicomte (Seine-et-Oise), présenté par MM. Cornubert et Aubry.

M. Maurice Aumeras, ingénieur-chimiste, chef des travaux à l'Université de Montpellier;

M. Marcel Servigne, ingénieur-chimiste;

présentés par MM. Godchot et Carrière.

M. Pierre Bonnet, ingénieur-chimiste aux distilleries de l'Indo-Chine, à Cholon Binh-Tay (Indo-Chine), présenté par MM. Delépine et Delaby.

M. Jules Hortala, ingénieur-chimiste, chez M. Joffrin, à Lannemezan, présenté par MM. Marquis et Fourneau.

M. Henri Porsin, ingénieur-chimiste I. C. T., à Ars (Ile de Ré), présenté par MM. Durand et Morquer.

M. Pierre GAUTHIER, 8, rue Charles-Bonnettes, à Groslay (Seine-et-Oise);

M. Henri GUINDON, 31, rue Brissard, à Clamart (Seine);

M. Henri VANDEVENTER, 90, rue de la République, à Ermont (Seine-et-Oise);

ingénieurs à la Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis;

présentés par MM. THESMAR et FOURNEAU.

M. Georges BOITARD, ingénieur-chimiste, à Saint-Contest par Caen (Calvados);

M. Vilquin CHRISTIAN, ingénieur-chimiste, 8, rue de Bayeux, à Caen (Calvados);

M. Robert DARLOT, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, à Clinchamps-sur-Vire, par Saint-Sever (Calvados);

M. Eugène DUCHEMIN, ingénieur-chimiste, 2, rue de la Gare, à Caen;

Mlle Reine FILLION, ingénieur-chimiste, licenciée ès sciences, 1, rue d'Alençon, à Lisieux (Calvados);

M. Louis LAFFETAY, ingénieur-chimiste, 21, rue Nationale, à Caen;

M. Salomon SÉGAL, ingénieur-chimiste, 70 Strada Mare, à Bacaü (Roumanie);

M. STRACHOUM, ingénieur-chimiste, 20, rue Gogol, à Kichineff (Roumanie);

présentés par MM. CHAUVENET et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Atti della Societa italiana per il progresso delle Scienze, de Roberto Almagia, E. Padova et M. Picotti.

Un pli cacheté a été déposé :

N° 353, par M. Fernand DUSSOL, à la date du 25 juillet 1923.

MM. GAULT et ERHMANN ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 319, déposé le 1er juillet 1922, ce pli est ouvert en séance; il contient la note suivante :

Sur les éthers cellulosiques des acides gras supérieurs;
Note de MM. H. GAULT et EHRMANN.

Le but de cette note est d'exposer une méthode de préparation d'éthers cellulosiques des acides gras supérieurs.

Les premiers essais que nous avons effectués ont porté sur l'éthérification de la cellulose pure par les chlorures d'acides gras (chlorure de palmityle et chlorure d'acide stéarique commercial) : ils ont été jusqu'à présent à peu près négatifs.

Par contre, nous avons pu obtenir des résultats très satisfaisants en éthérifiant dans les mêmes conditions non plus la cellulose pure, mais bien des hydrocelluloses.

Des deux séries de recherches auxquelles nous nous sommes livrés, nous détachons le mode opératoire suivant qui nous a permis de préparer avec une grande facilité des palmitates de cellulose.

On humecte l'hydrocellulose (1 mol.) avec un mélange de pyridine et de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme. On ajoute ensuite par portion une solution chloroformique de chlorure de palmityle (3 mol.). Il se produit un échauffement notable qu'il n'est pas nécessaire d'entraver, tout au moins lorsqu'on opère sur de faibles quantités d'hydrocellulose. On chauffe ensuite pendant une heure au B.-M. en distillant le solvant jusqu'à ce que le mélange se soit pris en masse. On dilue à nouveau par addition de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme et porte enfin à l'autoclave pendant une ou deux heures à 110°. On évapore la totalité du diluant. La masse gélatineuse obtenue est épuisée deux fois à l'alcool absolu à chaud, puis deux fois à l'acétone (élimination de l'acide palmitique). On redissout le résidu dans le benzène sec et, s'il est nécessaire, centrifuge à 5000 tours. On sépare ainsi en une ou deux centrifugations une petite quantité d'un produit gélatineux, insoluble dans tous les dissolvants essayés.

La solution benzénique, évaporée à sec ou précipitée par l'alcool, fournit une substance solide, amorphe, blanche, grise ou jaunâtre, fondant mal, soluble dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone où elle gonfle en devenant plastique à chaud.

Les solutions dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène fournissent par évaporation, sans addition d'aucun solvant, des pellicules absolument transparentes et non cassantes lorsque la température de la réaction n'a pas dépassé la limite fixée et que l'acide palmitique a été intégralement éliminé.

Le dosage de carbone et d'hydrogène, la saponification alcaline à froid fixent la constitution de ce composé : c'est un dipalmitate de cellulose. Le rendement atteint 75 0/0.

La matière gélatineuse insoluble dans le benzène et séparée par centrifugation, est probablement un monopalmitate.

Enfin, si l'on fait réagir sur l'hydrocellulose (1 mol.) un très grand excès de chlorure de palmityle (30 mol.), on obtient un tripalmitate possédant des propriétés analogues, mais peut-être supérieures, à celles du dipalmitate.

Nous poursuivons cette étude en étendant nos recherches au chlorure de stéaryle industriel et aux chlorures des divers acides gras.

Hydrocarbures aliphatiques et cycliques obtenus à partir de méthylhepténols tertiaires.

MM. V. Grignard et R. Escourrou ont préparé, à partir des méthylhepténols tertiaires, différents hydrocarbures :

1° *Hydrocarbures diéthyléniques*, obtenus par déshydratation simple de ces alcools; mais ceux-ci ne se déshydratent convenablement, pour donner des diènes, que sous l'influence de déshydratants énergiques, dont le meilleur est l'acide métaphosphorique, employé en gros excès, pour éviter, au cours de l'opération, la prédominance de l'acide pyrophosphorique qui catalyserait la cyclisation.

Pour les termes élevés, les rendements sont sensiblement diminués par le phénomène du *dédoublement cétonique* (voir *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1860). La place de la double liaison dans ces hydrocarbures a été déterminée au moyen de l'ozone (*Bull.*, 1923, P.-V., p. 693). Ils répondent généralement à la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=R_1$$

cette forme est prédominante, mais n'est pas exclusive, et la double liaison occuperait, en réalité, les trois positions possibles autour du carbone 6. Dans le cas où le radical soudé au méthylhepténol est ($-C^6H^5$) ou ($-CH^2-C^6H^5$), la déshydratation porte alors plus particulièrement sur le CH^3 en 6.

En dehors du premier terme, dérivé du diméthylhepténol, qui avait déjà été obtenu par Harries et Weil, et que les auteurs ont préparé, également, pour élucider sa constitution, les nouveaux hydrocarbures qu'il convient de signaler sont: le diméthyl-2.6-octadiène-2.6, le diméthyl-2.6-nonadiène-2.6, le triméthyl-2.6.7-octadiène-2.6, le diméthyl-2.6-décadiène-2.6, le triméthyl-2.6.9-décadiène-2.6, le phényl-6-méthyl-2-heptadiène-2.6 et le benzyl-6-méthyl-2-heptadiène-2.6.

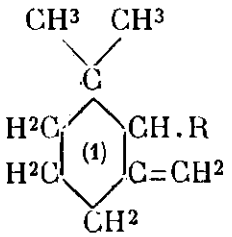
Ils se présentent tous comme des liquides très fluides et incolores, d'odeur fraîche, fruitée, agréable;

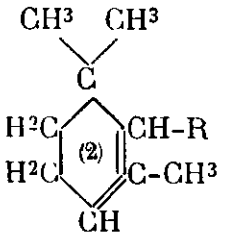
2° *Hydrocarbures monoéthyléniques*, préparés en déshydratant, dans les mêmes conditions, les méthylheptanols obtenus par hydrogénation des alcools non saturés correspondants; la double liaison 2 est supprimée. Pour la place de la double liaison 6, il convient de faire les mêmes réserves que pour les diènes précédents.

Il faut citer : le diméthyl-2.6-heptène-6, le diméthyl-2.6-octène-6, le diméthyl-2.6-nonène-6, le diméthyl-2.6-décène-6, le triméthyl-2.6.9-décène-6 et le benzyl-6-méthyl-2-heptène-6;

3° *Hydrocarbures cycliques*. — Ce sont des cyclogéraniolènes obtenus en chauffant vers 150° les méthylhepténols avec de l'acide oxalique anhydre; il y a alors simultanément déshydratation et cyclisation. Seul le phénylméthylhepténol fait exception.

La fermeture cyclique peut se faire de différentes manières. Les auteurs ont montré qu'elle donnait nettement des isomères γ de la forme (1) avec double liaison nucléaire. Mais cette forme n'est pas seule, et l'on a, en vérité, un mélange de dérivés γ et α (2) en proportions variables (dans le cas du méthylcyclogéraniolène, environ 20 0/0 de γ)





où R peut représenter de l'hydrogène.

En traitant les hydrocarbures diéthyléniques par l'acide oxalique anhydre, ils ont obtenu les mêmes produits de cyclisation.

Les acides pyrophosphorique, orthophosphorique ($d = 1,7$) et l'acide sulfurique à 70 0/0, conduisent, eux aussi, aux hydrocarbures cycliques.

Mais l'acide oxalique en solution à 20 0/0, dont les propriétés déshydratantes ont déjà été signalées, donne simultanément l'hydrocarbure diéthylénique et l'hydrocarbure cyclique, qu'il n'est pas possible de séparer par rectification. Ce procédé ne saurait donc être employé pour préparer ces diènes à l'état pur.

Le cyclogéraniolène avait été obtenu pour la première fois par Tiemann; les autres termes que nous indiquerons ici sont les

méthyl, éthyl, diméthyl, propyl, isobutyl et phényl cyclogéraniolènes.

Ces composés ont une densité supérieure à celle des hydrocarbures diéthyléniques correspondants.

Ils n'absorbent que très faiblement le brome, en solution chloroformique, et en utilisant cette propriété, on peut montrer qu'ils sont exempts de diènes.

Ils présentent une exaltation de la réfraction moléculaire qui s'explique aisément par la présence de l'isomère γ (double liaison nucléaire).

Hydrogénation catalytique des méthylhepténols et des hydrocarbures dérivés.

MM. V. Grignard et R. Escourrou ont essayé de saturer, par l'hydrogène, les doubles liaisons des alcools et hydrocarbures dont il a été question précédemment.

Ces hydrogénations semblaient pouvoir être effectuées normalement par deux grandes méthodes classiques, c'est-à-dire en présence de nickel ou de platine.

Elles ont été examinées l'une et l'autre :

1° *Méthode au platine.* — Le noir de platine a été préparé par la méthode de Lœw. L'hydrogénation a été réalisée en solution dans l'éther anhydre ou dans l'alcool méthylique, avec 1 gr. environ de catalyseur pour 20 à 30 gr. de produit à hydrogéner. La pression d'hydrogène (H électrolytique) était d'environ 1 mètre d'eau, mais les auteurs ont reconnu qu'en la portant à $0^{atm},5$, la vitesse d'hydrogénation était très notablement accrue.

Dans le cas des méthylhepténols tertiaires, l'hydrogénation est très régulière pour les premiers termes, mais se ralentit assez vite à partir du dérivé propylé, comme si le catalyseur était empoisonné. C'est que, par suite du phénomène de dédoublement cétonique, qui se produit ici, comme dans la distillation de ces alcools, il y a libération de propane ou de butane, qui empêche l'accès de l'hydrogène; pour les termes plus élevés, l'hydrocarbure séparé n'est plus gazeux, et cet inconvénient disparaît.

En même temps, il se produit de la méthylhepténone, que l'on peut retrouver, en nature, quand on a utilisé un catalyseur fatigué, ou à l'état complètement hydrogéné, c'est-à-dire de méthyl-2-heptanol-6 dans les cas normaux;

2° *Méthode au nickel. Hydrogénation catalytique dans le vide.* — En essayant d'appliquer la méthode de MM. Sabatier et Sen-

DERENS au terme le plus simple, le diméthylhepténol, même en opérant à température assez basse, vers 180°, les auteurs n'ont obtenu, au lieu du méthylheptanol cherché, que le diméthyl-2.6-heptane, c'est-à-dire que l'alcool est complètement déshydraté, et que l'hydrogénation porte sur le diène correspondant.

Ils ont alors songé à réaliser l'hydrogénation sous pression réduite, dans l'espoir qu'en abaissant la concentration à la surface du catalyseur, ils éviteraient, au moins en partie, la déshydratation de leurs alcools. Cette hypothèse a été confirmée, au delà même de leurs espérances.

Ils ont ainsi constaté sur leurs trois premiers alcools, que sous un vide de 15 mm. environ, l'hydrogénation commence au-dessous de 90°; qu'elle est déjà aetive entre 90-100°, et que, bien plus, on peut la réaliser à la même température que sous la pression ordinaire, sans provoquer la moindre déshydratation.

Ainsi, le diméthylhepténol a été transformé intégralement à 160-170°, sous 14 mm., en diméthyl-2.6-heptanol-6 (à 90-100°, la réduction porte déjà sur les trois quarts). Le propylméthylhepténol a été parfaitement réduit à 100-110° sous 15 mm.

Il faut, en outre, remarquer qu'il ne se produit pas ici de dédoublement cétonique, comme en présence de platine.

Les auteurs ont essayé d'interpréter ces intéressants résultats (*C. R.*, 1923, t. 177, p. 93), qui cadrent bien avec les spéculations récentes de Langmuir et de Lewis, et ils se proposent de poursuivre cette étude.

Les produits d'hydrogénation qu'il convient de citer ici sont :

Pour les alcools: le diméthyl-2.6-heptanol-6, le diméthyl-2.6-nonanol-6, le diméthyl-2.6-décanol-6, le triméthyl-2.6.9-décanol-6, le benzyl-6-méthyl-2-heptanol-6.

Ces alcools saturés sont des liquides incolores, faiblement odorants, mais ils fournissent des éthers acétiques d'odeur agréable.

Pour les hydrocarbures: *a*) le triméthyl-2.6.7-octane, le diméthyl-2.6-nonane, le diméthyl-2.6-décane, le triméthyl-2.6.9-décane.

b) Le dihydrocyclogéraniolène (ou triméthyl-1.1.3-cyclohexane) et le méthyldihydrocyclogéraniolène.

Pour tous ces composés, la concordance entre les valeurs calculées et trouvées pour la réfraction moléculaire est en général excellente.

Leur caractère saturé a été mis en évidence, par ce fait qu'ils ne fixent plus le brome, et ne décolorent plus du tout une solution très étendue de permanganate. Dans tous les cas, la saturation des doubles liaisons a provoqué une diminution notable de l'odeur.

Les détails de ce travail seront publiés, ailleurs, dans un Mémoire d'ensemble.

Le furylacétylène.

M. Dufraisse demande la parole au nom de MM. Ch. Moureu et John R. Johnson, pour exposer succinctement l'état de leurs recherches sur le furylacétylène.

Un grand nombre d'essais infructueux ont été effectués en vue d'appliquer à l'acide furylacrylique la série des réactions qui conduisent au phénylacétylène en partant de l'acide cinnamique :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H \xrightarrow{+\,Br^2} C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CHBr.CO^2H$$

$$\xrightarrow[-\,CO^2]{-\,HBr} C^6H^5\text{-}CH{=}CHBr \xrightarrow{-\,HBr} C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH$$

L'acide furylacrylique fixe d'emblée 4 atomes de brome pour donner un composé cristallisé très instable qui sera décrit par la suite.

$$C^4H^3O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H \xrightarrow{+\,Br^2} C^4H^3OBr^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2H$$

Le composé tétrabromé traité, à l'abri de l'air, par le mercure, régénère intégralement l'acide initial.

Les recherches ont été dirigées ensuite avec davantage de succès sur la bromuration du furyléthylène. Le furyléthylène se combine à froid avec le brome pour donner un dibromure cristallisé extrêmement altérable.

$$C^4H^3O\text{-}CH{=}CH^2 \xrightarrow{+\,Br^2} C^4H^3O\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$$

Le dibromure, qu'il est très difficile d'obtenir incolore, prend très rapidement au contact d'air une coloration verte intense, puis se transforme en une résine noire; il est vivement attaqué à froid par l'alcool et la masse s'échauffe fortement. Cette action de l'alcool rend particulièrement délicat le traitement à la potasse alcoolique, en vue de l'enlèvement de deux molécules HBr. Les auteurs ont reconnu qu'il était avantageux d'enlever les deux molécules HBr l'une après l'autre, dans deux opérations distinctes, dont l'une comporte la préparation d'un furylbrométhylène. La technique, qui a été mise au point, permet d'obtenir un rendement de 50 0/0 dans chacune des deux réactions.

Le furylbrométhylène, pour lequel des raisons d'analogie font admettre provisoirement la formule C^4H^3O-$CBr{=}CH^2$, se présente sous la forme d'un liquide mobile, légèrement teinté en jaune, d'une odeur empyreumatique, Eb. $=66°$ sous 21 mm. Le composé doit être préparé et manipulé à l'abri de l'air car il est extraordinairement sensible à l'action de l'oxygène qui le transforme presque instantanément en une résine noire. Il subit d'ailleurs spontanément une transformation analogue même dans le vide et à l'obscurité et, par suite, il ne peut pas être conservé. Il est plus stable à la température de $-80°$, dans le vide et à l'obscurité : il peut rester quelques jours sans se colorer si l'on a soin de le conserver dans la neige carbonique. Réparti rapidement à l'air sur une large surface (papier filtre), il se colore relativement peu mais il subit une oxydation intense en fournissant un produit piquant qui est à l'étude.

Le furylacétylène C^4H^3O-$C{\equiv}CH$ est un liquide incolore très mobile d'une odeur alliacée caractéristique, Eb. $=55°$ sous 124 mm. et environ 106° sous 760 mm. Densité $18°/4° = 0,9596$. Indice de réfraction $n_D^{22,5} = 1,491$. Il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un dérivé monométallique C^4H^3O-$C{\equiv}C$-Cu en fines aiguilles jaunes feutrées, explosant à chaud et sous l'influence de l'acide azotique concentré. Avec le nitrate d'argent en solution alcoolique, il fournit un précipité blanc volumineux, qui résout se rapidement en gouttelettes résineuses. Il réagit sur le bromure d'éthylmagnésium en libérant une molécule d'éthane.

Le travail ci-dessus a été beaucoup facilité par la mise en œuvre des antioxygènes. La matière première, le furyléthylène, en effet, est elle-même très altérable et se résinifie facilement : fort heureusement les antioxygènes maintiennent le produit inaltéré et dispensent ainsi d'avoir à le préparer au fur et à mesure des besoins. Le furylacétylène, lui aussi, paraît être sensible aux antioxygènes. Par contre, les premiers essais effectués sur le furylbrométhylène n'ont pas donné de résultats positifs : les expériences sur ce corps seront poursuivies.

Préparation de picrate de vitamine.

MM. Gab. Bertrand et A. Seidell font une communication préliminaire sur la séparation de la vitamine antinévritique de la levure à l'état de picrate cristallisé. Le produit, obtenu après déminéralisation d'une solution de vitamine préparée à l'aide de la terre à foulon, est très actif : il suffit d'un milligramme de la

substance combinée à l'acide picrique, administré journellement aux pigeons soumis au régime du riz poli, pour les maintenir en bon état de santé. Le produit n'est cependant pas encore tout à fait pur; on a déjà pu en retirer deux sortes de cristaux d'aspect et de point de fusion différents et dont l'un est de beaucoup le plus actif.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1923.

Présidence de M. ASTRUC, *président.*

Détermination des courbes d'ébullition et de rosée des mélanges d'acide bromhydrique et d'eau sous la pression de 760 mm., par MM. CARRIÈRE et CERVEAU. — L'acide bromhydrique, contenant des traces d'acide chlorhydrique, est purifié par distillation fractionnée. L'acide chlorhydrique est éliminé dans les premières fractions.

L'acide bromhydrique purifié est divisé en deux parties, la première est distillée sur du bromure de calcium desséché.

Les vapeurs émises par cette première partie sont reçues dans la deuxième partie qui est aussi amenée au taux de concentration désiré.

Les points de la courbe d'ébullition sont déterminés en analysant les mélanges d'acide bromhydrique et d'eau soumis à l'ébullition. La température d'ébullition est obtenue en plongeant le réservoir du thermomètre dans le mélange liquide.

Les points de la courbe de rosée correspondant à des mélanges liquides d'acide bromhydrique et d'eau renfermant plus de 47,5 0/0 d'acide bromhydrique sont déterminés en recevant les vapeurs d'acide bromhydrique dans un volume connu de soude titrée. On détermine d'autre part, par pesée directe, le poids de vapeur condensée dans la soude.

Les points de la courbe de rosée correspondant à des mélanges liquides d'acide bromhydrique et d'eau renfermant moins de 47,5 0/0 d'acide bromhydrique sont déterminés en condensant les vapeurs par un réfrigérant à eau et analysant le liquide de condensation. La température est obtenue en plaçant le réservoir à la hauteur de la tubulure latérale du ballon de Würtz employé.

Les courbes d'ébullition et de rosée sont tangentes pour la température maximum d'ébullition soit 126°, la concentration en acide bromhydrique du mélange liquide étant 47,5 0/0.

Etude expérimentale de l'équilibre du système oxalate de calcium-acide chlorhydrique étendu par MM. Carrière et Aumeras. — La dissolution de l'oxalate de calcium par l'acide chlorhydrique correspond à la transformation de l'oxalate de calcium en acide oxalique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxalate de calcium ou du chlorure de calcium sur l'acide oxalique donne lieu à un équilibre mis en évidence par M. Ostwald (*Journal für praktische Chemie*, t. **22**, p. 251). Cet équilibre est représenté par l'équation :

$$C^2O^4Ca + 2HCl \rightleftarrows CaCl^2 + C^2O^4H^2$$

La méthode que nous avons utilisée pour l'étude de l'équilibre consiste à observer la disparition du louche dû à la suspension de l'oxalate de calcium dans l'eau quand on ajoute de l'acide chlorhydrique titré. Nous étudierons donc le système à l'instant précis où la transformation de l'oxalate de calcium en acide oxalique est complète. Nous trouvons ainsi, par exemple, qu'il faut réaliser à 15° une concentration en acide chlorhydrique 0,165 $\left(\frac{\text{HCl gr.}}{\text{litre}}\right)$ pour amener la dissolution exacte de l'oxalate de calcium, à une dilution telle que la concentration de l'acide oxalique créé soit 1/100 $\left(1/2\ \frac{C^2O^4H^2\ \text{gr.}}{\text{litre}}\right)$.

Les divers facteurs de l'équilibre dont nous avons étudié l'influence sont :

1° *La concentration en acide oxalique créé*; la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte varie proportionnellement;

2° *La température*; la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte diminue quand la température s'élève;

3° *Un excès en chlorure de calcium par rapport à l'acide oxalique*; la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte augmente avec l'excès et varie approximativement comme la racine carrée de la concentration en chlorure de calcium;

4° *Un excès d'acide oxalique par rapport au chlorure de calcium*; la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la

dissolution exacte augmente avec l'excès d'acide oxalique et varie approximativement comme la racine carrée de la concentration en acide oxalique.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique ou l'acide azotique, on observe des résultats identiques.

M. Aumeras se réserve de démontrer que tous ces résultats peuvent être prévus quantitativement par la théorie de l'ionisation.

M. Godchot fait connaître le résultat de ses recherches sur l'oxydation de la diméthylcyclohexanone-1.3.4 et sur la synthèse de quelques dicétones cyclopentaniques. Un mémoire détaillé, actuellement à l'impression, paraîtra très prochainement dans le *Bulletin*.

M. Godchot, par généralisation d'une réaction qui lui avait permis, en 1907, en collaboration avec Jungfleisch, d'obtenir des acides bibasiques à fonction éther-oxyde, indique aujourd'hui les nouveaux résultats obtenus par lui par action des éthers α-halogénés des acides organiques sur le phénylglycolate d'éthyle sodé et saponification des éthers obtenus. Avec le monodibromacétate d'éthyle, il a obtenu le phényldiglycolate d'éthyle et l'acide phényldiglycolique; avec l'α-bromopropionate d'éthyle, le méthylphényldiglycolate d'éthyle et l'acide correspondant; avec l'α-bromophénylglycolate d'éthyle, le diphényldiglycolate d'éthyle et l'acide correspondant. La méthode permet, en résumé, d'obtenir les acides de formule générale : $\begin{matrix} R\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ >O \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{matrix}$. Ces différentes substances et leurs dérivés seront décrits ultérieurement.

MM. Tarbouriech et Pouderoux ont fait réagir le bromure de magnésium-éthyle sur l'éther méthylique de l'acide hexahydrooxybenzoïque $C^6H^{10}<\begin{matrix}COOCH^3\\OH\end{matrix}$. Ils ont ainsi obtenu le remplacement régulier de l'oxygène carboxylique par deux radicaux $-C^2H^5$ et la production d'un glycol bitertiaire répondant à la ormule $(C^2H^5)^2-COH-C^6H^{10}\text{-}OH$, P.E. = 126-128° sous 4 mm.

Ce produit constitue une huile incolore, d'odeur agréable, de saveur fraîche et piquante qui, à basse température, donne lentement de petits cristaux de P.F. = 66°.

Cette pinacone, soumise à l'action déshydratante des acides sulfurique ou oxalique, donne naissance à un mélange de produits

où l'on a reconnu la présence d'un hydrocarbure et d'une cétone. Pour effectuer la séparation de ces deux constituants, le mélange a été oximé suivant la méthode de Crismer, et le produit de l'oximation, fractionné par distillation dans le vide.

Le carbure passe à la température de 71-72° sous 12 millimètres. Il constitue un liquide incolore, mobile, réfringent, d'odeur terpénique. Il répond à la composition $C^{11}H^{18}$: sa densité est de 0 8598 à 22°; indice $n_{22} = 1,4981$; réfraction moléculaire expérimentale $M = 51,14$. Il parait résulter de l'élimination des deux oxydryles avec deux H des carbones voisins, déterminant la création de deux liaisons éthyléniques en position vraisemblablement conjuguée.

Le composé cétonique a fourni une oxime qui a été séparée par fractionnement du carbure précédent P.E. = 122-124° sous 5 mm.

Elle cristallise par refroidissement. Après recristallisation dans l'alcool, elle fond à 104°. La pinacoline régénérée de son oxime constitue une huile incolore, d'odeur aromatique agréable, de saveur brûlante. Elle répond à la formule C^2H^5-CO-C^8H^{15} et paraît être l'éthyl-cyclohexyl-éthylcétone, P.E. = 65-68° sous 4 mm.

MM. Tarbouriech et Farré ont essayé de préparer des combinaisons actives des nitriles d'acides et aminés.

Ils ont dédoublé par l'acide tartrique droit l'α-aminopropionitrile racémique suivant la technique indiquée par M. Delépine (*Bull.*, 1903, t. 29). L'α-aminopropionitrile lévogyre mis en liberté du tartrate par un alcali a été traité en solution éthérée par de l'isocyanate de phényle. Il se forme rapidement par agitation un précipité floconneux lequel, recristallisé dans un mélange à parties égales d'acétone et d'eau, a fourni des aiguilles soyeuses, très légères, P.F. 166-167, pouvoir rotatoire $[\alpha_D]_{15} = -90°$.

L'analyse de ce corps permet de lui attribuer la formule de l'α-cyanéthylphénylurée ou nitrile-1-phényl-4-méthylhydantoïne :

$$OC\begin{cases} NH.CH(CN)CH^3 \\ MH.C^6H^5 \end{cases}.$$

Ce nitrile saponifié par HCl étendu donne un produit cristallisé P.F. = 150-151 et de pouvoir rotatoire $[\alpha_D]^{26} = -45°$. D'après l'analyse ce corps répond à la formule de l'acide phényl-1-méthyl-4-hydantoïque $CO\begin{cases} NH.CH(COOH)CH^3 \\ NH.C^6H^5 \end{cases}$.

A partir du nitrile ci-dessus on a essayé d'obtenir l'hydantoïne active correspondante par action de HCl étendu à l'ébullition. Le corps résultant correspond à celui déjà préparé par Mouneyrat

et plus récemment par M. Delépine. Il ne possède aucune action sur la lumière polarisée. L'ébullition prolongée le racémise intégralement.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 16 JUIN 1923

Présidence de M. GAULT, *Président.*

Réduction dans la série anthraquinonique, par M. BATTEGAY et M. HUBBER. — Les recherches entreprises par l'un des auteurs (1), en collaboration avec M. Ph. Brandt, ont démontré que la réduction de la β-sulfoanthraquinone au moyen d'hydrosulfite de soude en milieu alcalin se poursuit nettement jusqu'à l'anthranol, respectivement l'anthronesulfonate de soude. Cette réduction en milieu alcalin a été appliquée à l'α-sulfoanthraquinone et à l'anthraquinone elle-même. Il en résulte que la transformation se poursuit également jusqu'à la phase anthranol. Les résultats d'autres expériences préliminaires, notamment sur les α et β chloro-, amino- et oxy-anthraquinones qui feront l'objet d'une communication ultérieure, semblent démontrer que cette réduction de l'anthraquinone et de ses dérivés en anthranols constitue une réaction d'ordre général.

Sur les sels diazonium de l'anthraquinone (amalgame de diazonium) par M. BATTEGAY et J. BÉHA. — Dans leur étude sur les composés diazoïques de l'anthraquinone, les auteurs ont été amenés à essayer la préparation des amalgames de diazonium éventuels.

Ils ont soumis, pour commencer, dans cette intention, le chlorure de l'α-anthraquinonyldiazonium à l'électrolyse en utilisant du mercure comme cathode et du charbon comme anode. En opérant systématiquement sous des tensions diverses, les auteurs se sont assurés de la nature des produits de transformation. Pour expliquer le mécanisme de leur obtention ils admettent l'existence intermédiaire d'un amalgame qui dériverait évidemment de l'azo-

(1) *Bull. de Mulhouse*, 1923, t. 89. Séance du 25.4.1923.

tate d'un hydrure mercurique $[H(N \equiv N)]Hg^{n}$, et où l'atome d'hydrogène serait remplacé par le radical anthraquinonyle.

Sur l'acide-J (*iso*-γ), par M. Battegay et A. Wolff. — Dans une première étude sur l'acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique appelé couramment l'acide-J ou l'acide iso-γ, les auteurs appuyent expérimentalement la formule de constitution assignée à ce composé naphtalénique. Cette formule avait été déduite jusqu'à présent de son mode de préparation qui est basée sur la fusion alcaline de l'acide 2-amino-5.7-disulfonique.

L'acide-J est un acide industriellement fort important pour la fabrication de colorants azoïques. Son importance réside surtout dans la propriété remarquable de communiquer aux colorants qui en dérivent la faculté de teindre directement les fibres végétales.

Les auteurs posent le problème d'élucider la cause de cette particularité de l'acide-J.

Dans cette intention ils font tout d'abord une étude sur le composé diazoïque de l'acide-J. Ils soumettent notamment la constitution des composés diazoïques à un examen critique. Puis ils commencent à étudier quelques dérivés de l'acide-J, où le groupe amino est remplacé par d'autres substituants (H, Cl, $NH\text{-}NH^2$, $N\begin{cases} N=C-CH^3 \\ C-CH^2 \end{cases}$, $N=N-R$). A l'exception des composés azoïques, ces dérivés, ainsi que l'acide-J, ne possèdent qu'une faible affinité pour la cellulose.

Les auteurs entreprennent ensuite l'étude de colorants monoazoïques qui dérivent de l'acide-J et de ses dérivés. Ils mettent en évidence l'influence du groupe amino sur l'affinité pour la cellulose.

En remplaçant le groupe amino par un radical hydrazonique, le pouvoir tinctorial semble dépendre essentiellement de la nature de la cétone condensée avec l'hydrazine de l'acide-J. Jusqu'à présent les hydrazones avec les aldéhydes n'ont pu être comparées, car dans ce cas la réaction s'arrête à des produits intermédiaires qui n'éliminent pas les éléments de l'eau.

Dans le cas des cétohydrazones, les dérivés d'α-dicétones aromatiques constituent de puissants colorants pour la cellulose. On peut aussi, il est vrai, les considérer comme les dérivés de l'acide-J dans lesquels le groupe aminogène est remplacé par le radical azoïque.

Sur les thiopyronines, par M. Battegay et Fries. — Les auteurs ont étudié systématiquement les thiopyronines. Ils ont examiné

tout particulièrement les thiopyronines avec des groupes aminogènes primaires et secondaires. En ce qui concerne les dernières ils relèvent l'inexactitude d'une assertion (1) prétendant l'impossibilité de les préparer au moyen de sesquioxyde de soufre.

En modifiant le mode opératoire pour l'obtention des thiopyronines à groupements aminogènes primaires, — emploi exclusif d'acide sulfurique comme dissolvant, — les auteurs réussissent, avec des rendements appréciables, la préparation de thiopyronine correspondant à la *p*-xylidine. Ils ont transformé cette thiopyronine en apothiopyronine par diazotation, et par réduction au moyen d'alcool.

Les sélénopyronines, par M. Battegay et E. Hugel. — Étude de l'action du sélénite de Na en milieu d'oléum à 25 0/0 sur les dérivés du diphénylméthane.

L'introduction du sélénium est conditionnée par deux règles : l'oxydation du méthane en hydrol et l'orientation du substituant entrant dans la molécule en ortho du pont méthanique. Une série de sélénopyronines ont été obtenues et décrites.

Sur la formation d'acide nitrique dans la fabrication de l'acide carbonique liquide, par L. Hackspill et A. Couder. — Les vapeurs nitreuses, produites par l'oxydation de l'azote combiné du combustible, sont fixées sous forme de nitrite par la solution absorbante de carbonate de potasse. En présence d'acide carbonique libre, cette solution laisse dégager de l'oxyde azotique qui s'oxyde ultérieurement en présence d'humidité. Ainsi s'explique la corrosion fréquente des serpentins de condensation.

Nouvelle méthode volumétrique d'analyse élémentaire, par MM. L. Hackspill et G. de Heeckeren. — La combustion se fait dans le vide en présence d'oxyde de cuivre. Elle donne CO^2. H^2O et N^2. L'azote et l'acide carbonique sont recueillis à l'aide d'une trompe à mercure et leur volume mesuré. L'eau d'abord condensée à — 80°, est ensuite dirigée à l'état de vapeur sur l'hydrure de calcium. L'hydrogène dégagé est recueilli et mesuré. Son volume correspond exactement à celui de l'hydrogène contenu dans la substance. Les trois dosages se font donc en une seule combustion et sur un poids de substance de 2 à 5 centi-

(1) D. R. P. 205216 (*Friedl.*, t. 9, p. 459).

grammes seulement. Jusqu'ici les résultats ont été un peu trop forts pour l'azote.

Viscosité. Fluidité. Sels doubles, par E. Cornec. — 1° Des solutions de sels simples ont été mélangées en proportions variables; pour des raisons théoriques elles étaient équimoléculaires. Les mesures ont été faites à 20°. Les courbes composition-viscosité peuvent être très accentuées; pour le couple, $CdCl^2$, NH^4Cl (3,1 mol.-gr. au litre) les écarts d'additivité sont énormes, ils atteignent 0,47 de la viscosité de l'eau. Ces écarts ne sont pas dus à la formation de sels doubles.

En première approximation les courbes sont des arcs d'hyperbole équilatère qui suivant les cas se rapprochent où s'éloignent beaucoup de droites. Corrélativement les courbes composition-fluidité (inverse de la viscosité) se rapprochent de droites, *qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas formation de sels doubles* (on n'a pas observé d'écarts d'additivité dépassant 0,02 de la fluidité de l'eau).

2° A l'aide des mesures de densité faites pour ce travail on a tracé des courbes composition-densité puis des courbes composition-écart de densité. Dans certains cas ces dernières indiquent un sel double par un maximum net (ex. : $CdI^2 2KI$) dans d'autres (ex. : couple $CdCl^2NH^4Cl$) on a obtenu des courbes en S (écarts très faibles) qui ne peuvent être interprétées simplement. Les courbes composition-variation de volume ont la même allure.

3° La fluidité peut être déterminée sans mesure de densité; il suffit de mesurer les durées d'écoulement sous deux pressions différentes, mieux, mesurer une durée d'écoulement et une durée d'ascension; alors $\varphi = K\left[\frac{1}{t_1} = \frac{1}{t_2}\right]$. K est indépendant de la quantité dont le tube capillaire plonge dans le liquide.

Action de la lumière sur les émétiques par M. Volmar. — Continuant ses recherches sur la photolyse des dérivés de l'acide tartrique, M. Volmar a constaté que les émétiques sont plus rapidement photolysés que les tartrates; leur décomposition est accompagnée de la mise en liberté du radical métallique ou métalloïdique libre ou réduit à l'état de métal ou de métalloïde.

Cette grande sensibilité vis-à-vis de la lumière qui se manifeste déjà dans l'ultraviolet solaire, semble être une propriété générale de cette classe de composés, et il y a lieu d'en tenir compte dans la préparation et la conservation de leurs solutions. Maxima pour les émétiques de bismuth et de cuivre, elle explique l'altération à

la lumière des réactifs cupropotassiques. Exigeant que le métal ou le métalloïde se trouve dans la molécule des émétiques sous la forme d'un radical particulièrement photolabile, elle est un argument de plus en faveur de la constitution attribuée à ces composés à la suite des travaux de Jungfleisch-Bougault, etc.

Sur une réaction photochimique très sensible des sels de bismuth, par M. Volmar. — M. Volmar signale une réaction photochimique très sensible des sels de bismuth, basée sur la photolyse des bismuthotartrates avec mise en liberté de bismuth métallique qui reste en suspension dans la liqueur.

En exposant aux radiations ultraviolettes un sel minéral de bismuth, additionné d'une solution alcaline d'un tartrate alcalin, le mélange qui ne précipite pas et renferme vraisemblablement un émétique de bismuth, se colore en quelques minutes en brun verdâtre, puis en gris et en noir.

Cette réaction est caractéristique des sels de bismuth; avec les autres métaux dont les sels ne précipitent pas par les alcalins en présence de tartrates et qui sont par suite susceptibles de former des émétiques, la photolyse est beaucoup plus lente et le métal mis en liberté se dépose sur les parois du tube au lieu de rester en suspension dans la liqueur.

La réaction est encore sensible avec $0^{mm},005$ de bismuth.

Sur la construction des cellules photoélectriques aux métaux alcalins, par M. Rougier. — L'auteur a pu préparer à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg, plusieurs cellules photoélectriques en distillant dans une ampoule munie d'électrodes, le métal alcalin pur préparé par la méthode d'Hackspill (réaction dans le vide à 700° du calcium sur le chlorure alcalin).

Tant au point de vue de la sensibilité que de la proportionnalité du courant photoélectrique à l'éclairement, ces cellules sont équivalentes à celles qu'on obtient actuellement à l'étranger.

Les éthers cellulosiques des acides gras supérieurs, par H. Gault et P. Ehrmann, — Les auteurs exposent les résultats de leurs recherches sur la préparation des éthers cellulosiques solubles des acides gras de stéarinerie (en particulier acides stéarique, palmitique et laurique), recherches amorcées par l'un d'entre eux dès 1918.

Ces cellulosides se forment très facilement par condensation de

celluloses faiblement dégradées avec les chlorures d'acides correspondants en présence de pyridine.

Suivant les conditions expérimentales dans lesquelles on se place, on peut isoler trois séries d'éthers : des monoéthers, des diéthers et des triéthers. Les diéthers et les triéthers seuls sont solubles.

Les diéthers, plus particulièrements intéressants, ont une texture fibreuse caractéristique. Ils sont facilement solubles dans le benzène et en général les carbures aromatiques, dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le tétrachloréthane; ils sont complètement insolubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone.

Ces éthers fournissent facilement des pellicules incolores et translucides, extrêmement souples et élastiques, assez peu résistantes à la traction, ininflammables, très résistantes à l'eau.

MM. Gault et Maurice Nicloux, avec la collaboration de MM. G. Pfersche et R. Guillemet, ont étudié les conditions expérimentales les plus favorables à l'analyse élémentaire de schistes bitumineux d'Autun plus particulièrement difficiles à brûler.

Alors que les méthodes habituelles de combustion employées sans modifications se sont trouvées en défaut dans la plupart des cas, l'application de la micro-analyse, au contraire, a donné du premier coup, pour tous les échantillons examinés, des résultats parfaitement concordants.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 108. — Sur la nature des produits de tête de quelques essences de térébenthine et sur les constantes des constituants purs de ces essences, par MM. G. DUPONT et L. DESALBRES.

(10.6.1923.)

Grâce à un appareil de distillation spécialement étudié dans ce but, l'un de nous a montré précédemment (1) qu'il était possible de séparer assez aisément et d'une façon très satisfaisante les

(1) Chimie et Industrie, n° 3, septembre 1922, t. 8.

constituants de l'essence de térébenthine de Bordeaux et d'en déterminer avec précision la composition :

Pinène lévogyre	63 0/0
Nopinène	27
Queues	10

Dans cette étude nous avions déjà signalé que le *l*-pinène qui constitue la majeure partie de cette essence, ne présentait pas les caractères d'un corps pur : le pouvoir rotatoire des diverses fractions croissait progressivement au début de la distillation, alors que de petites quantités de nopinène devraient, au contraire, provoquer un abaissement progressif.

La distillation, reprise avec une colonne d'efficacité supérieure (1) a encore exagéré les différences obtenues. Nous relevons par exemple :

Numéros des fractions.	Rotations sur 20 cm. α_J (1).	Rotations sur 20 cm. α_V (2).	Dispersion rotatoire $\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$.	Température de fusion.	Vitesse de fusion (3) à − 75°.	n_J^{12}.
					m	
1	—79.19	—89.70	1,1327	—57°4	4,5	1,4655
4	—79.41	—89.90	1,1328	—57,4	6,95	»
7	—79.70	—90.30	1,1327	—57,4	8,00	1,4654
10	—79.80	—90.40	1,1328	—57,0	6,95	1,4659
13	—80.46 maximum	—91.15	1,1329	—58,1	3,57	1,4657
16	—55.70	—61.32	1,1005	—61,2	0,07	1,4794
20	—39.24	—41.64	1,0611	—54,8	196,5	1,4872 nopinène

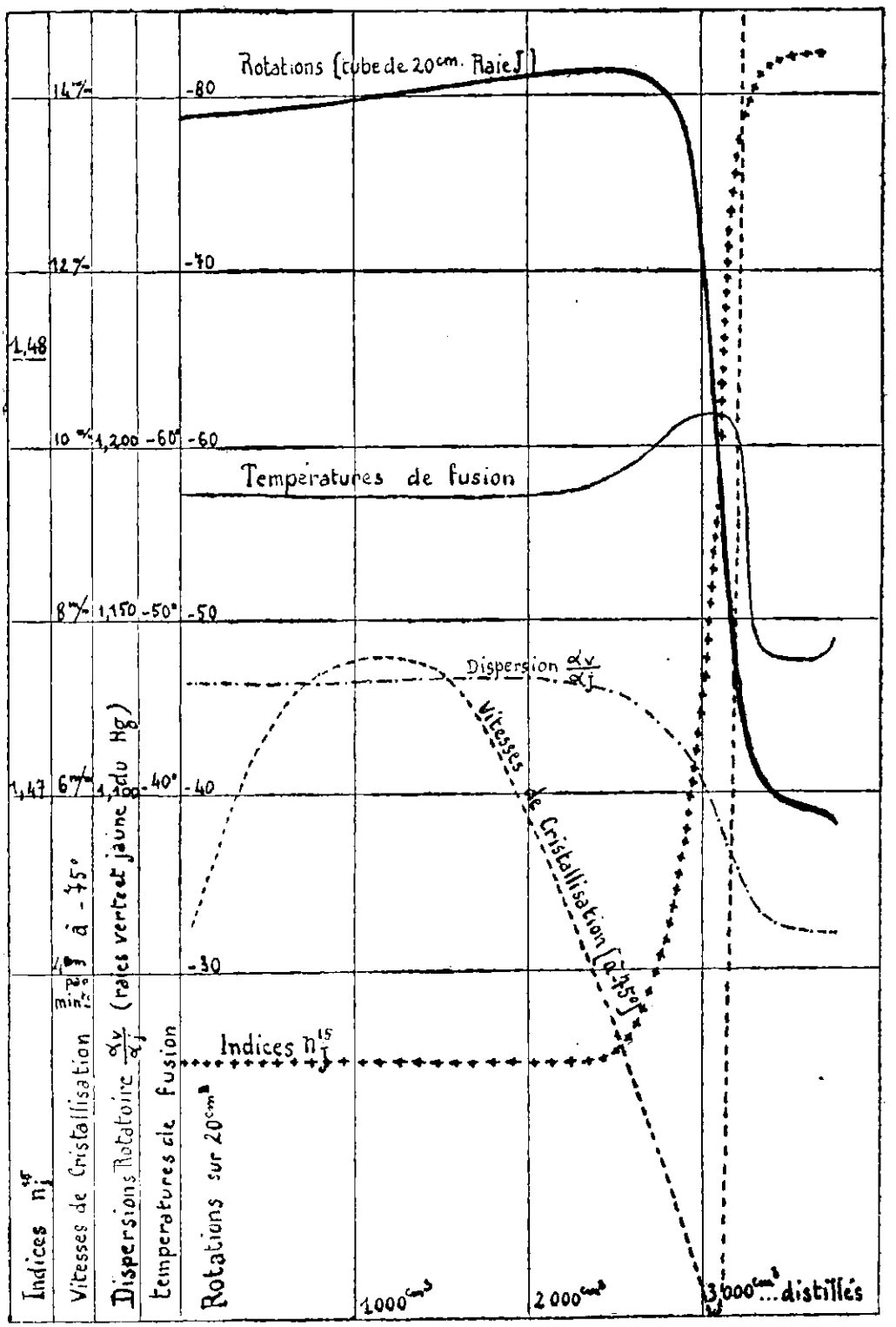
(1) α_J Rotation sur 20 cm. pour la raie jaune du mercure.
(2) α_V Rotation sur 20 cm. pour la raie verte du mercure.
(3) En millimètres par minute.

Les courbes de la figure 1 donnent une vue d'ensemble des résultats obtenus.

En même temps que le pouvoir rotatoire, la vitesse de cristallisation s'élève et passe par un maximum (fraction 13) pour redescendre ensuite et devenir pratiquement nulle pour des proportions

(1) Construite par la maison Leune.

notables de nopinène, et remonter très fortement pour le nopinène pur (fraction 20).



Cet accroissement des vitesses a déjà été signalé par M. Dar-

mois (1) qui a cru pouvoir conclure à la présence d'une certaine quantité d'impuretés plus volatiles que le pinène.

L'essence de térébenthine du Pin d'Alep donne un phénomène tout à fait analogue mais avec des différences moins importantes. Nous avons obtenu, en effet, les fractions extrêmes suivantes : (2)

	α_J (sur 10 cm.).	Température de cristallisation.	Vitesse de cristallisation.	Indice n_J.
			m	
Début de distillation.....	+43°20	—57°0	10,6	1,4650
Fin de distillation.....	+44,00	—57,0	34,0	1,4650

Nous avons cherché à déterminer la nature de ces impuretés. Dans ce but nous les avons concentrées par cristallisation fractionnée et essorage de la masse à —75°. On obtient ainsi, pour les deux essences étudiées, les fractions extrêmes suivantes :

	Pinène de Bordeaux.			Pinène d'Alep.
		Liquidu.		
	Solidu.	Fraction moyenne A.	Fraction extrême faible B.	Solidu.
Rotation sur 10 cm. α_J.....	—41°98	—38°47	—32°20	+44°23
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$.....	—48°70	—44,62	—37°12	+51°31
Dispersion rotatoire $\frac{\alpha_J}{\alpha_V}$.....	1,1330	1,1329	»	1,1330
Indice n_J^{12}.....	1,4650	1,4657	(1,4667)	1,4652
Densité d_{15}.....	0,8620	0,8620	»	0,8620
Température de cristallisation	—57°00	—57°00	»	—57°00
Vitesse de cristallisation	16mm,3	1mm,08	0,075	40mm

(1) Thèse de Doctorat, p. 62, Paris 1910.

(2) Nous avons pu vérifier en outre par cette distillation l'absence *absolue* du nopinène dans l'essence d'Alep, absence en accord avec nos publications précédentes sur ce sujet (Chimie et Industrie, t. 8, n° 2, août 1293).

A. — Nature des produits de tête des pinènes de Bordeaux et d'Alep.

Sur les tableaux et les courbes précédents on voit que, à part le pouvoir rotatoire et la vitesse de cristallisation, les propriétés physiques du produit de tête sont pratiquement identiques à celles de l'α-pinène (1). La forme des courbes montre que cette impureté existe en proportion très notable dans le pinène de Bordeaux, mais ne peut être séparée qu'avec une extrême difficulté de l'α-pinène.

Nous allons montrer que nous sommes en droit de penser, que cette pseudo-impureté n'est autre que de l'α-pinène inactif qui, par distillation et par cristallisation, se trouve séparé du pinène actif.

Ces fractions à faible pouvoir rotatoire, séparées soit par distillation soit par cristallisation, nous ont, en effet, constamment donné des rendements en nitrosochlorure supérieurs à ceux donnés par les fractions plus actives.

Par exemple, en opérant à — 10° suivant la méthode de Wallach (2) avec du nitrite d'éthyle, nous avons obtenu, d'une part avec un pinène inactif (obtenu par mélange de pinène d'Alep et de pinène de Bordeaux), d'autre part avec diverses fractions séparées par cristallisation (les diverses opérations étant faites exactement dans les mêmes conditions) :

	Rotation sur 10 cm. α_J.	Rendement en nitrosochlorure 0/0.
Pinène inactif.....	0	33.91 0/0
Pinène d'Alep.....	+43°90	3.16
Pinène de Bordeaux.....	—41,00	7.33
—	—40,65	7.51
—	—38,56	9.62

Une autre série de réactions sur les fractions de distillation (avec le nitrite d'amyle comme réactif) nous a donné :

(1) Pour la fraction B les écarts sont plus considérables, mais dans cette fraction extrême très faible ont été concentrées les petites quantités de nopinène et de produits d'oxydation contenues dans les fractions étudiées.

(2) *Lieb. Annalen*, t. **252**, p. 132.

	Rotation sur 10 cm. α_J.	Rendement en nitrosochlorure 0/0.
Pinène inactif.....	0	30.30 0/0
Pinène d'Alep	+44°00	2.89
Pinène d'Alep	+43,20	3.78
Pinène de Bordeaux.....	—40,20	8.37
—	—39,59	8.51

Le pinène inactif seul, on le sait, étant susceptible de donner un nitrosochlorure, nous sommes conduits à conclure que la *distillation concentre le pinène actif dans les produits de tête, et la cristallisation dans les liqueurs mères.*

Vérification. — La conclusion assez inattendue précédente demande à être vérifiée en recherchant à reproduire les anomalies rencontrées avec des mélanges synthétiquement faits à partir du pinène actif (pinène d'Alep $\alpha_J = +44°,00$) auquel on ajoute des proportions variables de son inverse optique (pinène de Bordeaux); nous avons pu, ainsi vérifier les proportions suivantes :

1° *Quand on ajoute à du pinène actif des proportions croissantes de son inverse optique, la vitesse de cristallisation décroît rapidement tandis que la température de cristallisation ne varie pas notablement.*

Nous avons en effet obtenu ainsi les résultats suivants :

Pinène dextrogyre d'Alep $\alpha_J = +43°2$.	Pinène lévogyre de Bordeaux $\alpha_J = -39°85$.	Rotation du mélange $\alpha_J =$.	Vitesse de cristallisation (en mm. par minute) à —75°.
100 p	0	+43°20	mm 10,6
99	1	+42,37	7,2
98	2	+41,54	5,06
97	3	+40,70	3,00
96	4	+39,87	2,00
.....	.....	.....	.....
3	97	—37,36	0,5
2	98	—38,19	0,9
1	99	—39,02	1,2
0	100	—39,85	2,6

2° *On peut séparer par cristallisation le pinène actif du pinène inactif ajouté.* Pour vérifier ce fait nous avons pris du pinène d'Alep, qui, nous l'avons vu, ne donne qu'une très faible séparation par cristallisation et nous lui avons ajouté 5 0/0 environ des meilleures fractions de pinène de Bordeaux.

Dans une première opération, en amorçant avec des germes provenant d'un pinène maintenu une heure au moins à — 75°, nous n'avons obtenu qu'une séparation insignifiante :

Solidu.....	+ 36°60
Liquidu.....	+ 36,25

Mais en amorçant avec des cristaux de pinène d'Alep fraîchement cristallisé et en agitant vivement avant l'essorage, on obtient des fractions très différentes dès la 1re cristallisation, nous avons ainsi obtenu dans un essai :

Solidu.....	+ 39°40
Liquidu.....	+ 36,25

3° *Cette séparation peut également être obtenue par distillation.* En effet, un mélange de 90 p. de pinène d'Alep et 10 p. de pinène de Bordeaux nous a donné, distillé à la colonne de 2 m., des fractions dont la rotation α_J sur 10 cc. s'élevait graduellement de + 34°,60 à 35°,75.

Ces vérifications nous permettent donc bien de conclure que les anomalies constatées dans la distillation et la cristallisation des pinènes d'Alep et de Bordeaux, sont dues, au moins pour une part, à la séparation du pinène actif et du pinène inactif contenus dans le pinène naturel.

Non-existence du pinène racémique. — Une question maintenant se pose : le pinène inactif se présente-t-il sous la forme racémique ou sous la forme d'un inactif indédoublable, ou bien est-il simplement un mélange de droit et de gauche?

L'hypothèse de l'existence d'un racémique (1) doit être écartée tout d'abord. Nous pouvons en effet déterminer le poids moléculaire, à l'état liquide, par la mesure des tensions capillaires. Pour le pinène inactif (mélange convenable de pinène d'Alep et de pinène de Bordeaux) nous avons pu vérifier qu'entre — 24° et + 100°, les colonnes de liquide soulevées dans un tube capillaire, de même que les densités, étaient des fonctions rigoureusement linéaires de

(1) En réservant le nom de *racémique* à la *combinaison* inactive d'une molécule de droit el d'une molécule de gauche, combinaison dont les propriétés doivent différer de celles des produits actifs.

la température. En outre, ces valeurs coïncidaient exactement avec celles données par le pinène d'Alep. Enfin le poids moléculaire calculé à partir de ces données était P = 130 (théorique pour $C^{10}H^{16}$ = 136).

Par conséquent le pinène inactif, comme le pinène actif, ne sont, dans tout l'intervalle considéré, et à l'état liquide, *constitués que par des molécules simples $C^{10}H^{16}$. Il n'y a donc pas de pinène racémique.*

Il ne peut être non plus question d'un pinène inactif indédoublable (1) puisque nous reproduisons les anomalies rencontrées dans la cristallisation par simple mélange des deux inverses optiques.

Le pinène inactif considéré dans les expériences précédentes est donc simplement un mélange de pinèue droit et de pinène gauche, et les anomalies rencontrées dans la cristallisation doivent à notre avis, s'expliquer comme il suit:

Les deux variétés optiques ont des formes cristallines hémièdres: elles ne se superposent pas dans les cristaux mais cristallisent chacune dans sa forme particulière; il est tout naturel par suite que, bien que toutes les propriétés physiques des deux formes soient identiques au signe du pouvoir rotatoire près, la vitesse de cristallisation d'une variété décroisse par addition d'une certaine proporcion de la variété inverse, agissant, dans ce cas, comme une impureté. Nous concevons aussi, qu'en amorçant un mélange de droit et de gauche avec des germes de la variété droite, celle-ci cristallise en premier lieu et que la variété gauche se trouve concentrée dans les eaux-mères.

On conçoit plus difficilement le mécanisme de la séparation par distillation.

Le phénomène rencontré ci-dessus est, sans doute, susceptible d'être généralisé à tous les corps actifs ne donnant pas de racémiques.

B. — Constantes des constituants des essences de térébenthine de Bordeaux et d'Alep.

L'étude qui précède nous a permis d'obtenir les constituants des essences de Bordeaux et d'Alep dans un grand état de pureté et, par suite, d'obtenir avec une précision satisfaisante, les caractères de ces constituants.

(1) Dont l'existence a été regardée comme probable par M. Pariselle, *Ann. Chim.*, t. **24**, p. 11, 1922.

Le nopinène. — Le nopinène le plus pur, caractérisé par sa très grande vitesse de cristallisation, présente les caractères suivants :

d_{15}	0,8740
Vitesse de cristallisation	196mm,5 à la minute

Longueurs d'ondes..... Raies	589 μμ (D sodium).	578 μμ J : jaune du mercure.	546 μμ V : verte du mercure.	492 μμ I : indigo du mercure.
Rotations (sous 20 cm.)	»	—39,24	—41,64	—40,39
Pouvoirs rotatoires.....	»	—22,44	—23,82	—23,10
Dispersions rotatoires	»	1	1,0611	1,0294
Indices : N_{15}.....	1,4872	1,4874	1,4880	»

Ces nombres diffèrent légèrement de ceux attribués à ce carbure par M. Darmois (1) ainsi que par M. Pariselle (2), mais la vitesse de cristallisation de ce produit, bien supérieure à celle obtenue par ces savants, indique une pureté plus grande. Cette vitesse de cristallisation considérable est en outre d'accord avec l'hypothèse émise par M. Vavon (3) suivant laquelle le nopinène de l'essence de Bordeaux est la variété optique pure : nous prévoyons d'après ce qui précède qu'un nopinène contenant une proportion un peu forte de son inverse optique aurait une vitesse de cristallisation très réduite.

Le pinène. — Les pinènes les plus purs obtenus présentent les caractéristiques suivantes (voir le tableau ci-contre, p. 1261).

Ces pinènes d'origines différentes ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire et leur vitesse de cristallisation et nous avons vu que ces faits étaient liés à des proportions différentes d'inverses optiques.

Quels sont les pouvoirs rotatoires du pinène optiquement pur? — Telle est la question qui se pose maintenant.

Vavon (1) avait cru pouvoir considérer le pinène d'Alep comme du pinène optiquement pur et il basait cette hypothèse sur l'identité presque parfaite du pouvoir rotatoire des hydrures de ce pinène et de celui du nopinène.

(1) *Loc. cit.*, p. 66.
(2) *Ann. Chim.*, t. **24**, p. 11, 1922.
(3) *C. R.*, t. **15**, p. 1127.

		Pinène d'Alep.	Pinène de Bordeaux.
Densité d_{15}		0,8620	0,8620
Vitesse de cristallisation (à — 75°)		34 mm. par minute	16mm,3 par minute
Indices à 12°.	n_D (raie jaune du sodium)	1,4650	1,4649
	n_J (raie jaune du mercure)	1,4652	1,4650
	n_V (raie verte du mercure)	1,4656	1,4655
	n_i (raie indigo du mercure)	1,4682	1,4680
Pouvoirs rotatoires.	$[\alpha]_D$	+48°85	—46°65
	$[\alpha]_J$	+50,92	—48,79
	$[\alpha]_V$	+57,73	—55,20
	$[\alpha]_i$	+99,04	—94,56
Dispersions rotatoires.	$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	1,133	1,133
	$\frac{\alpha_i}{\alpha_J}$	1,944	1,941

Cette hypothèse ne peut être conservée pour deux raisons :

1° On peut accroître nettement, nous l'avons vu, le pouvoir rotatoire du pinène d'Alep par distillation ou par cristallisation ;

2° Le pinène d'Alep donne un nitrosochlorure et ce fait, on le sait, indique la présence d'une certaine quantité de pinène inactif.

M. Pariselle (*loc. cit.*) en se basant sur l'étude des chlorhydrates croit pouvoir attribuer au pinène actif pur le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = \pm 48°75$$

Nous devons encore rejeter ce nombre car, par cristallisation successive du pinène d'Alep, nous avons pu élever son pouvoir rotatoire jusqu'à la valeur :

$$[\alpha]_D = + 49°19$$

et ce pinène donne encore une proportion notable de nitrosochlorure.

Nous avons reconnu que, ni par le chlorhydrate ni par les hydrures on ne pouvait calculer le pouvoir rotatoire du pinène actif : l'hydrure de nopinène a toujours un pouvoir rotatoire infé-

rieur à celui des hydrures des pinènes très actifs (1). Quant au pouvoir rotatoire des chlorhydrates, il varie trop avec les méthodes de purification. Le seul procédé qui, actuellement, permette à notre avis de donner une valeur approchée du pouvoir rotatoire du pinène actif est celui qui consiste à déterminer les rendements en nitrosochlorure.

Si l'on admet que, dans les divers pinènes, le rendement en nitrosochlorure est proportionnel à la teneur en pinène inactif, les résultats précédemment signalés permettent de calculer la proportion du pinène inactif et, par suite, la rotation du pinène actif pur contenu dans chacune de ces essences :

	Rotations α_J.	Proportion d'inactif.	Rotation α_J calculée du pinène actif.
Pinène d'Alep.....	+43°90	9.29 0/0	+48°40
Pinène de Bordeaux.....	—41,00	21.58	+52,20
—	—40,75	22.09	+52,10
—	—38,56	28.30	+53,70

Ces résultats sont assez variables et cela tient sans doute au fait que, pour les faibles rendements, la solubilité du nitrosochlorure abaisse notablement ce rendement. Dans cette hypothèse, les valeurs trouvées devraient être considérées comme inférieures à la valeur vraie ; la rotation du pinène actif pur devrait donc, par suite, être supérieure à 53° et le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D > 59°2$$

En *résumé*, dans l'étude qui précède, nous avons été conduits à penser que, par distillation ou par cristallisation des pinènes extraits des essences de Bordeaux ou d'Alep, on pouvait provoquer une séparation partielle des constituants actifs de ces pinènes. Nous avons montré qu'il ne s'agissait pas de la séparation d'un produit actif et du racémique correspondant, mais bien d'un mélange de deux inverses optiques et nous avons tâché d'expliquer ce phénomène, sans doute susceptible de généralisation.

Enfin nous avons pu déterminer les constantes caractériques des constituants très purs séparés par nous.

(1) Peut-être par suite de la formation d'un peu de tétrahydure de limonène.

N° 109. — Étude de la double liaison de quelques dérivés éthyléniques du camphre par l'hydrogénation catalytique. Contribution à l'étude des empêchements stériquee; par M. Jean DÉTRIE.

(3.1.1922.)

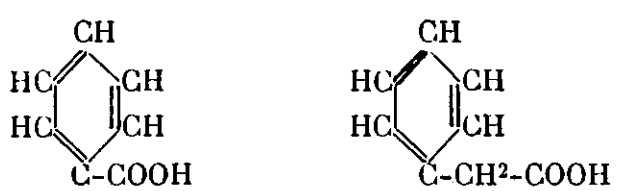
INTRODUCTION

Depuis les importants travaux de V. Meyer (1), différents chimistes ont contribué à l'étude des empêchements stériques. Rappelons tout d'abord les premières conclusions que les travaux de V. Meyer sur l'éthérification des acides benzoïques substitués lui permirent d'établir :

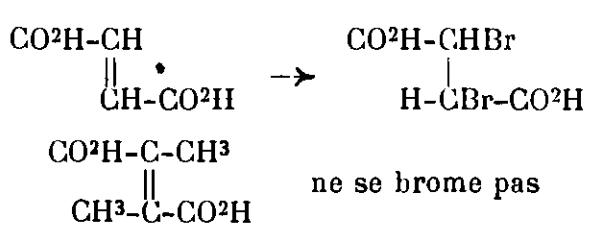
I. — Quand, dans les acides benzoïques substitués deux fois en ortho, les radicaux sont OH, CH^3, l'éthérification est lente; elle devient impossible quand les radicaux sont lourds et du type, Cl, Br, NO^2, etc.

Inversement, les acides difficiles à éthérifier donnent des éthers difficiles à saponifier.

II. — En éthérifiant ensuite l'acide phénylacétique, V. Meyer constata que l'éthérification était plus facile que celle de l'acide benzoïque. Il conclut que les deux atomes d'hydrogène en ortho de l'acide benzoïque devaient être plus rapprochés du groupe carboxyle que les atomes d'hydrogène méthyléniques de l'acide acétique :



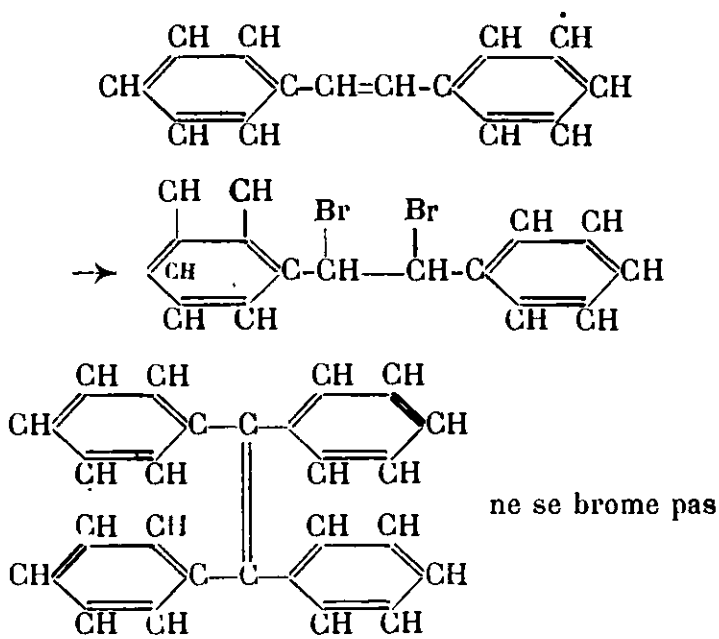
Fittig et Kettner (2), en voulant bromer l'acide diméthylfumarique, constatèrent que la double liaison ne se bromait pas, alors que celle de l'acide fumarique se bromait :



(1) V. MEYER, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 3197.
(2) FITTIG et KETTNER, *Annalen*, 1899, t. **304**, p. 171.

Les auteurs expliquèrent alors ce fait par l'empêchement stérique.

Dans le même ordre d'idées, Biltz (2) a trouvé que le diphényléthylène fixait facilement le brome, alors que le tétraphényléthyène n'en fixait pas :



La meilleure explication de l'annihilation des propriétés additives de cette double liaison consiste à admettre qu'il y a des empêchements stériques.

Le but de mon travail a été de vérifier cette théorie dans le cas de l'hydrogénation de la double liaison en présence de noir de platine.

Le corps à hydrogéner est placé dans un récipient en verre épais, de forme conique, dont le goulot est fermé par un bouchon traversé par un tube de verre effilé à l'une des extrémités, et plongeant dans le liquide; ce tube sert à prélever les échantillons de liquide, au cours de l'hydrogénation, grâce à la pression existant dans l'appareil.

La tubulure latérale du récipient en verre est reliée à une série de flacons Deville gradués, indiquant à chaque instant le volume d'hydrogène absorbé.

L'hydrogène employé est de l'hydrogène électrolytique dont la principale impureté, l'oxygène, ne gêne absolument pas la réaction.

Le noir de platine est préparé suivant les indications de M. Vavon.

(2) Biltz, *Annalen*, 1897, t. **296**, p. 231.

Enfin, ce récipient est placé sur un appareil à secousses actionné par un petit moteur électrique.

Cette dernière méthode était d'un emploi facile, puisque, à chaque instant, je pouvais suivre le volume d'hydrogène absorbé et en déduire la facilité avec laquelle le corps s'hydrogénait.

Néanmoins, la mesure du volume d'hydrogène absorbé ne correspond pas toujours à la vraie vitesse, c'est-à-dire à l'*affinité de l'hydrogène* pour la double liaison. Il résulte, en effet, des expériences de M. Vavon (1) sur le mécanisme de la catalyse par le noir de platine que l'on peut envisager trois phases dans la réaction au moment de sa marche normale:

α) L'hydrogène se dissout et arrive au catalyseur;

β) Le corps à hydrogéner se diffuse, atteint le catalyseur et réagit sur l'hydrogène;

γ) Le corps hydrogéné quitte la surface du Pt et se diffuse dans le solvant.

La vitesse globale, celle que l'on détermine par le volume d'hydrogène absorbé, dépend de la vitesse de ces 3 phases, de sorte que 2 corps peuvent avoir une affinité différente pour l'hydrogène sans pour cela que leurs vitesses globales soient différentes.

De l'examen des vitesses globales de 2 corps hydrogénés séparément, on ne peut donc tirer des conclusions définitives sur leurs vitesses réelles; il faut les hydrogéner ensemble en quantités équimoléculaires.

En général, les 2 corps se partageront inégalement l'hydrogène, celui qui prendra la plus grosse part sera par définition celui qui présentera le plus d'affinité pour l'hydrogène.

Pour déterminer la part d'hydrogène qui revient à chaque instant, à chacun des 2 corps, j'ai mesuré, au cours des hydrogénations, la rotation du corps obtenu (ou le pouvoir rotatoire), en prélevant des essais de quelques centimètres cubes, suivant le processus indiqué par M. Vavon dans l'étude du benzylidène-camphre et de la carvone (2).

Les corps que je désirais étudier devaient donc être doués d'un pouvoir rotatoire exalté par la double liaison : les dérivés éthyléniques du camphre, étudiés par MM. Haller et Muller, répondaient bien à ce type (3).

(1) M. Vavon, *Thèse de doctorat*, Paris 1913, p. 89 et *C. R.*, 1921, t. 173, p. 360.
(2) M. Vavon, *Thèse de doctorat*, Paris 1913, p. 87 et 101.
(3) M. Haller, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22.

Supposons deux séries de corps de la forme suivante :

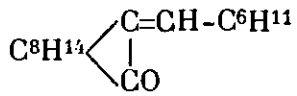
1)	$R=R'$	et	1') $R=CH^2$
2)	$R=CHR'$		2') $R=CH-CH^2$
3)	$R=CH-CH^2R'$		3') $R=CH-CH^2-CH^3$

où R est le noyau du camphre et R' le noyau benzénique complètement hydrogéné.

La théorie des empêchements stériques permet de prévoir que l'hydrogénation du corps 1 sera plus difficile que celle des corps 2 et 3, à cause du resserrement des 2 noyaux laissant difficilement pénétrer l'hydrogène sur la double liaison. De même pour les corps 1', 2', 3', quoique les différences d'affinité de l'hydrogène pour les doubles liaisons se trouvant sur des chaînes latérales soient moins importantes.

J'ai choisi dans cette 2e série, comme corps type, l'éthylidène-camphre, préparé par MM. Haller et Minguin (1). Les homologues supérieurs butylidène et isobutylidène-camphres étant difficiles à obtenir très purs, je n'en ai pas fait l'étude.

J'ai préparé alors les dérivés éthyléniques du camphre de la 1re série, possédant un noyau saturé, c'est-à-dire sans action sur l'hydrogène, j'ai ainsi obtenu, avec un rendement d'ailleurs médiocre, l'hexahydrobenzylidène-camphre, répondant bien au type $R=CH-R'$:



Lorsque j'ai voulu préparer les homologues supérieurs répondant aux formules :

$$R=CH-CH^2R'$$

et

$$R=CH-CH-CH^2R'$$

je me suis heurté aux mêmes difficultés que précédemment, car la condensation des aldéhydes saturés est aussi difficile que celle des aldéhydes de la série grasse.

J'ai donc été amené à préparer d'autres dérivés appartenant à la série aromatique et possédant dans leurs noyaux des substitutions pouvant influencer l'hydrogénation de la double liaison.

Pour comparer l'hydrogénation de la double liaison de ces corps, je les ai hydrogénés en présence d'un corps type dont le pouvoir rotatoire était de signe contraire. Puisque l'hydrogénation a pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire de ces corps, il était plus facile de comparer deux corps de signes contraires.

(1) MM. Haller et Minguin, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 578.

Les résultats que j'ai ainsi obtenus sont moins intéressants que si j'avais opéré sur des corps à noyaux saturés, car l'hydrogénation des doubles liaisons du noyau commence avant que soit terminée celle de la double liaison, *néanmoins ils m'ont permis de tirer des conclusions conformes aux principes de la théorie des empêchements stériques.*

Le présent travail est divisé en deux parties : La première traite de la préparation des différents corps que j'ai hydrogénés :

Ethylidène	Camphre	droit
Hexahydrobenzal.	—	—
Benzal	—	—
Anisal.....	—	—
Méthylsalicylal...	—	—
Anisal.....	—	gauche

La seconde est consacrée uniquement à l'étude des hydrogénations des corps énumérés plus haut, d'abord seuls, puis en présence d'un même corps de signe contraire, l'anisal camphre gauche.

I

Préparation de l'éthylidène-camphre droit

Je l'ai obtenu par la méthode décrite par M. Minguin (1), qui enlève HBr au bromoéthylcamphre obtenu par bromuration de l'éthylcamphre en solution sulfocarbonique (en tube scellé à 100°).

C'est un liquide bouillant entre 110°-115° sous 10 mm. et de pouvoir rotatoire assez élevé $[\alpha]_D = +113°$ (M. Minguin) (2).

J'ai opéré un peu différemment :

Ethyl-camphre. — L'éthyl-camphre fut d'abord préparé, par la méthode décrite par MM. Haller et J. Louvrier en condensant le camphre sodé avec l'iodure d'éthyle.

J'ai ainsi obtenu, avec un rendement de 50 0/0, un liquide bouillant à 108° sous 14 mm. de densité $D_{15} = 0,95$ et $[\alpha]_{578} = +60°$ $[\alpha]_D = +44°40$ (M. Haller).

L'amidure de sodium dont je me suis servi pour faire le camphre sodé a été obtenu, par la méthode décrite par MM. Haller et E. Bauer (3), en faisant passer un courant d'ammoniac sec dans du sodium fondu maintenu à 350-400°. Au lieu de couler l'amidure liquide sur une plaque de tôle, je l'ai laissé refroidir dans un courant d'ammoniac.

(1) M. Minguin, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 578.
(2) M. Haller et J. Louvrier, *Ann. Chim.*, 1918, t. **9**, p. 190.
(3) MM. Haller et Bauer, *Ann. Chim.*, 1917, t. **8**, p. 117.

Bromoéthylcamphre. — Au lieu d'opérer en tube scellé, j'ai pris comme solvant du tétrachlorure d'acétylène ($e = 145°$) sans action sur le brome, ce qui m'a permis de porter le bain à 100° sans difficultés.

Après avoir chauffé 3 heures et chassé ensuite le solvant, j'ai obtenu un liquide distillant de 143° à 152° sous 9 mm. avec un rendement de 70 0/0. $D_{15} = 1,316$; $[\alpha]_{578} = +119°$.

Comme il reste un peu de camphre dans l'éthylcamphre, il se forme également du bromo-camphre que l'on peut éliminer en partie en refroidissant suffisamment le mélange et séparant les cristaux obtenus.

Ethylidène-camphre. — Le bromo-éthylcamphre est chauffé 4 heures au bain-marie avec de la potasse alcoolique pour enlever HBr.

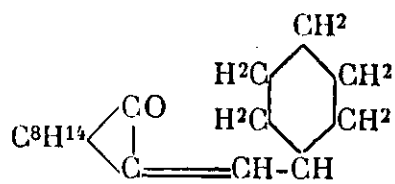
J'obtiens finalement 24 gr. d'un liquide ne contenant plus trace de bromure et qui distille de 111° à 120° sous 10 mm. $D_{15} = 0,99$; $[\alpha]_D = +101°$; ($[\alpha]_D = +113°$, M. Minguin).

Ce liquide hydrogéné ultérieurement ne fixa que la moitié de l'hydrogène nécessaire à la saturation de la double liaison, il est donc assez impur et la méthode ne semble pas donner de bons rendements en éthylidène rigoureusement pur, mais l'échantillon obtenu était suffisant pour la suite du travail, car les impuretés ne fixant pas d'hydrogène jouent simplement le rôle de *solvant.*

Préparation de l'hexahydrobenzal-camphre droit.

Première méthode.

J'ai tout d'abord préparé l'hexahydrobenzal-camphre par la méthode décrite par MM. Haller et F. March (1), en condensant l'aldéhyde hexahydrobenzoïque avec le camphre sodé. N'ayant pas obtenu de bons rendements, j'ai essayé d'obtenir ce dérivé par une 2° méthode, en partant de l'hexahydrobenzylcamphre que j'ai bromé; après traitement par la potasse alcoolique, j'ai obtenu finalement un liquide que je n'ai pu faire cristalliser et qui était constitué par de l'hexahydrobenzal-camphre impur. Je vais décrire brièvement ces deux modes de préparation.



(1) MM. Haller et F. March, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 316.

Préparation de C^6H^{11}-CHO. — J'ai obtenu cette aldéhyde par 2 méthodes, la première décrite par Bodroux, la seconde par Bouveault (1).

Méthode de Bodroux. — On fait réagir l'éther orthoformique sur le bromure de cyclohexyl-magnésium en solution dans l'éther anhydre.

$$C^6H^{11}MgBr + HC\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} = HC\begin{cases}C^6H^{11}\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + MgBrOC^2H^5$$

On obtient ainsi l'acétal qui par ébullition avec de l'eau acidulée par H^2SO^4 donne l'aldéhyde correspondante.

C'est un liquide d'odeur forte bouillant à 155° sous 760 mm. Rendement : 15 0/0.

Préparation de l'éther orthoformique. — J'ai appliqué la méthode décrite par Walter et Lippert (2). Action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme dilué dans l'éther anhydre. La difficulté est d'obtenir l'éthylate de sodium bien sec complètement exempt d'alcool absolu, aussi est-il nécessaire de maintenir le ballon à 200° dans le vide pendant 10 heures environ.

On fait couler ensuite le chloroforme sur l'éthylate en présence d'éther anhydre et quand la réaction est terminée on essore la pâte obtenue.

On obtient ainsi un liquide distillant à 145° sous 750 mm. avec un rendement de 60 0/0.

Bromure de cyclohexyle : $C^6H^{11}Br$. — La méthode de Fournier (3) appliquée à la bromuration du cyclohexanol m'a donné de bons résultats. J ai ainsi obtenu, avec un rendement de 70 0/0, le bromure de cyclohexyle bouillant à 61-62°, sous 22 mm.

Méthode de Bouveault. — J'ai fait réagir la méthylbenzylformiamide sur le bromure de cyclohexylmagnésium.

$$HC\begin{cases}O\\N\begin{cases}CH^3\\C^6H^5\end{cases}\end{cases} + C^6H^{11}MgBr = HC\begin{cases}OMgBr\\N\begin{cases}CH^3\\C^6H^5\end{cases}\\C^6H^{11}\end{cases}$$

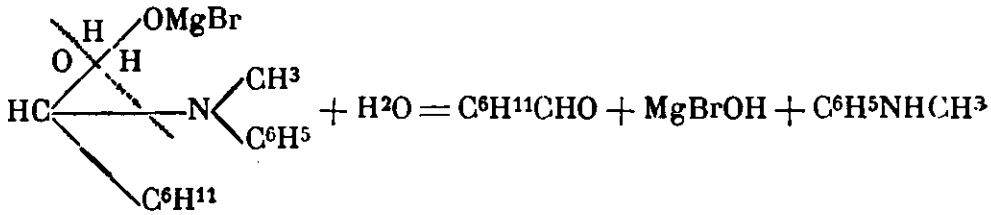
En traitant ensuite la combinaison obtenue par l'eau glacée,

(1) Bodroux, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 700. — Bouveault, *Soc. chim.*, 1904, t. 1, p. 1322.

(2) Walter, *J. prakt. Ch.*, 1893 (2), t. 48, p. 321. — Lippert, *Annalen*, 1893, t. 276, p. 176.

(3) Fournier, *Soc. chim.*, 1906, t. 35, p. 621.

puis par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient ainsi l'aldéhyde et de la méthylaniline.



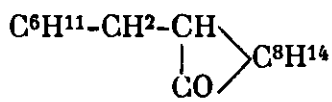
Le rendement obtenu fut de 25 0/0.

Deuxième méthode de préparation de l'hexahydrobenzal-camphre.

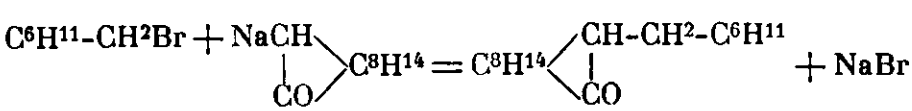
Cette méthode est calquée sur celle de M. Minguin (1) pour la préparation de l'éthylidène-camphre.

On prépare tout d'abord l'hexahydrobenzylcamphre que l'on brome, puis par enlèvement d'HBr on obtient l'hexahydrobenzal.

Préparation de :



J'ai condensé le camphre sodé avec le bromure d'hexahydrobenzyle, en suivant la méthode décrite par MM. Haller et Louvrier (2) pour la préparation du benzylcamphre. J'ai ainsi obtenu avec un rendement de 30 0/0 un liquide distillant à 280° sous 760 mm., répondant bien à la formule $C^{17}H^{28}O$. (Eb = 192° sous 24 mm. M. Haller, *C. R.*, 1906, t. 142.)



Le bromure d'hexahydrobenzyle a été obtenu par la méthode de Fournier appliquée à l'alcool hexahydrobenzylique.

J'ai préparé cet alcool par la méthode de Grignard, en suivant les prescriptions données par M. Freundler (3) sur l'action du trioxyméthylène en poudre sur le bromure d'hexahydrobenzylmagnésium.

$$C^6H^{11}MgBr + HCHO = C^6H^{11}CH^2OH + MgBrOH$$

J'ai obtenu ainsi cet alcool, bouillant à 175-185° sous 755 mm., avec un rendement de 50 0/0.

(1) M. Minguin, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 578.
(2) MM. Haller et J. Louvrier, *Ann. de Ch.* 1918, t. 9, p. 218.
(3) M. P. Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 537.

Lorsqu'on opère en présence d'un excès d'éther anhydre (bromure 100 gr., éther 500 cc.). On évite la formation de dicyclohexyle, par la réaction secondaire :

$$\begin{matrix} C^6H^{11}Br \\ C^6H^{11}Br \end{matrix} + Mg = MgBr^2 + C^6H^{11}\text{-}C^6H^{11}$$

Dans une expérience où j'avais opéré en présence de peu d'éther, j'ai obtenu un important résidu distillant à 235° (760 mm.), de densité $d_{20} = 0,89$, qui doit être identique au dicyclohexyle obtenu par N. Koursanof (1) et MM. Sabatier et Murat (2), ($d_{20} = 0,8644$, $e = 235°$ sous 752 mm.)

J'ai également préparé l'hexahydrobenzylcampbre par hydrogénation totale du benzylidènecamphre au moyen du noir de Pt, en suivant les prescriptions données par M. Vavon (3).

J'ai pu ainsi obtenir 200 gr. d'hexahydrobenzylcamphre distillant à 166° sous 7 mm. et beaucoup plus pur que celui obtenu par la méthode précédente.

Ce corps décrit jusqu'alors comme liquide à la température ordinaire est solide : il cristallise très bien dans l'alcool à 95° et après plusieurs cristallisations j'ai obtenu un produit fondant nettement à + 27°.

J'ai vérifié par l'analyse que ce corps était bien l'hexahydrobenzylcamphre.

Analyse. — Poids de substance, 0gr,2065; CO^2, 0gr,2041; H^2O, 0gr,6253. — D'où trouvé : C 0/0, 82.3, H 0/0, 11.1. — Calculé pour $C^{17}H^{28}O$: C 0/0, 82.2, H 0/0, 11.2.

En sol. alcoolique (4 gr. dans 100 cc. d'alcool éthylique) il a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_{578} = 67°5$.

Ce pouvoir rotatoire est supérieur à celui donné par MM. Haller et March (4) $[\alpha]_D = 55°07$ et M. Vavon (5) $[\alpha]_{578} = + 59°$.

J'ai vérifié alors si la règle de Biot s'appliquait à ce cas particulier et j'ai obtenu les résultats suivants (voir le tableau ci-après). d'où l'on peut conclure que le pouvoir rotatoire mesuré, en dissolvant un poids donné du corps pur dans 100 cc. d'alcool, doit être supérieur au pouvoir rotatoire donné par le corps à l'état liquide, puisque sa concentration est à ce moment maxima : c'est ce que j'ai obtenu effectivement.

(1) N. Koursanof, *Soc. phys. et Chim. R.*, 1902 t. **34**, pp. 221-227, fasc. 2.
(2) MM. Sabatier et Murat, *C. R.*, 1912. t. **154**, p. 1391.
(3) M. Vavon, *Thèse Doctorat*, Paris 1913, p. 9.
(4) MM. Haller et March, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 319.
(5) M. Vavon, *Thèse Doctorat*, Paris 1913, p. 100.

Concentration dans l'alcool.	Rotations dans un tube de 10 cc. pour la raie jaune du mercure.	$[\alpha]_{D\,578}$	Rotations pour la raie bleue.	$[\alpha]_{578}$
5	3°18′	66°	8°20	166°36′
10	6,4′	60,6′	14,50	148,18′
15	8,52′	59	21,44	144,48′

Préparation du bromure d'hexahydrobenzylcamphre. — J'ai tout d'abord pris comme solvant le tétrachlorure d'acétylène dans lequel j'ai fait couler le brome. La réaction ne se déclarant pas à froid, j'ai chauffé au bain-marie pendant quelques heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique.

J'obtins ainsi un produit de densité faible, $d_{15} = 1,05$.

Dans une deuxième expérience, j'ai pris comme solvant du sulfure de carbone, puisque le brome se fixe à la température de 80-85°. En chauffant pendant 4 jours avec la quantité théorique de brome, il s'est formé un bromure de densité 1,18.

Après le traitement à la potasse alcoolique j'ai obtenu finalement un liquide distillant de 170° à 177° sous 8-9 mm. de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 99$. (M. Haller, $[\alpha]_D = +130°$.)

Le faible pouvoir rotatoire obtenu indique assez que le corps obtenu n'est pas de l'hexahydrobenzal pur, mais un mélange contenant environ la moitié d'hexahydrobenzyl n'ayant pas été bromé.

Je l'ai vérifié en hydrogénant $2^{gr},73$ du liquide obtenu :

Je n'ai fixé que 140 cc. d'hydr. au lieu de 300 cc. qu'il fallait si le corps était pur.

Une action plus prolongée du brome eût peut-être permis d'obtenir une bromuration totale et par enlèvement d'HBr, de l'hexahydrobenzal plus pur.

En résumé, toutes ces méthodes ne permettent pas d'obtenir avec de bons rendements, l'hexahydrobenzal-camphre.

Préparation du benzal de l'anisal et du méthylsalicylal-camphre droit.

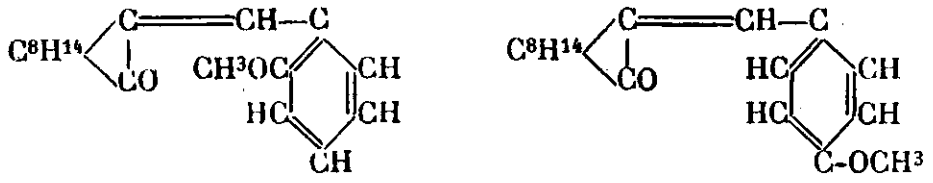
J'ai obtenu ces différents corps en appliquant la méthode générale décrite par M. Haller (1) : condensation des aldéhydes correspondantes avec le camphre sodé.

Les rendements sont très différents, ainsi la condensation de

(1) M. Haller, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22.

l'aldéhyde anisique se fait avec un rendement de 40 0/0 alors que celle de l'aldéhyde méthylsalicylique ne dépasse pas 10 0/0.

On peut expliquer cet abaissement du rendement par la théorie des empêchements stériques. Le groupement méthoxyle en ortho, par rapport au carbone portant la chaîne, rendant plus difficile la soudure que s'il se trouvait en para (aldéhyde anisique).



PRÉPARATION DE L'ANISAL-CAMPHRE GAUCHE.

Je l'ai obtenu en appliquant au camphre gauche la méthode décrite par M. Haller pour le camphre droit, c'est-à-dire : condensation du camphre gauche sodé avec l'aldéhyde anisique.

L'anisal-camphre gauche obtenu est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient ainsi des cristaux fondant à 125° ayant un très grand pouvoir rotatoire gauche $[\alpha]_D = -531°$.

Préparation du camphre gauche. — La méthode décrite par M. Darmois m'a permis d'obtenir le camphre gauche dont j'ai eu besoin.

En rectifiant l'essence de térébenthine française, à l'aide d'une puissante colonne on obtient 60 0/0 environ de α- et β-pinènes distillant entre 155° et 160°. $[\alpha]_D = -38°,7$; $[\alpha]_D = -69°,3$.

On fait ensuite le chlorhydrate de pinène [α- et β-pinènes donnant le même corps avec un rendement de 55 0/0 (1)] ; puis le magnésien que l'on oxyde et décompose ensuite par l'eau. On obtient ainsi un mélange de bornéol gauche et d'isobornéol droit.

$$C^{10}H^{17}OMg.Cl + H^2O = C^{10}H^{17}OH + MgClOH.$$

C'est ce mélange que nous avons oxydé par l'acide nitrique ; après entraînement à la vapeur d'eau nous avons enfin obtenu avec un rendement suffisant du camphre gauche de pouvoir rotatoire (2) $[\alpha]_D = -53°$ (mesuré dans l'éther).

II

ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON PAR L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

Dans ce chapitre, je fais d'abord l'étude complète de l'hydrogénation de l'anisal-camphre droit et de son isomère le méthylsali-

(1) M. VAVON, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1428.

(2) Cette préparation a été faite en collaboration avec M. Berton au laboratoire de *Chimie organique de la Faculté des sciences de Nancy.*

cylal, puis j'étudie l'hydrogénation du benzal, de l'éthylidène et de l'hexahydrobenzal-camphre, seulement au point de vue de la variation du pouvoir rotatoire en fonction de l'hydrogène absorbé.

Enfin pour terminer, j'étudie l'hydrogénation d'une série de mélanges de corps droit et gauche en suivant la réaction à l'aide du pouvoir rotatoire.

1) *Anisal-camphre droit et méthysalicylal-camphre droit.*

L'étude de ces hydrogénations peut se faire à différents points de vue ;

A) Comparaison des vitesses d'hydrogénation de la double liaison éthylénique et des doubles liaisons du noyau;

B) Étude des différents corps obtenus en saturant complètement toutes les doubles liaisons;

C) Variation de la vitesse dans les différents solvants;

D) Variation du pouvoir rotatoire en fonction du volume d'hydrogène absorbé.

A) *Vitesse d'hydrogénation.*— J'ai fait deux expériences avec la même quantité d'anisal, de méthylsalicylal (2 grammes) diluée dans 50 cc. d'acide acétique, dans les deux cas, en présence de 2 grammes de platine d'un échantillon de qualité moyenne.

Dans les tableaux ci-dessous, j'ai mentionné la quantité d'hydrogène absorbé au fur et à mesure de la réaction et en regard la vitesse correspondante (nombre de cc. absorbés en 5 minutes).

Expérience N° 1.

Méthylsalicylal-camphre : 2 gr.
Acide acétique : 50 cc.
Platine : échantillon A. 2 gr.

Temps.	Hydrogène fixé.	Vitesse.
9h 17m	0cc	»
9 20	50	»
9 22	175	»
9 25	250	200cc
9 30	325	75
9 35	375	50
9 40	425	50
9 45	470	45
9 50	515	45
9 55	555	40
10 00	595	40
10 05	630	35
10 10	670	40
10 15	705	35
10 20	740	35
10 25	775	35
10 30	785	10
10 35	800	15

EXPÉRIENCE N° 2.

Anisal : 2 gr.
Acide acétique : 50 cc.
Platine : échantillon A 2 gr.

Temps.	Hydrogène fixé.	Vitesse.
$4^h 46^m$	25^{cc}	»
4 50	225	250^{cc}
4 55	400	175
5 00	550	150
5 05	700	150
5 10	825	125
5 15	890	60
5 20	910	20

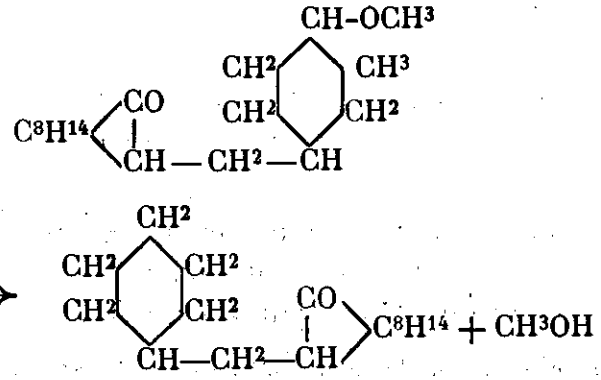
De l'examen de ces tableaux, il résulte que l'hydrogénation de la double liaison est rapide dans les deux cas, mais plus rapide pour l'anisal que pour son isomère ; puis la vitesse diminue indiquant l'hydrogénation du noyau.

	Anisal.	Méthylsalicyla..
Hydrogénation de la double liaison	$0^h 04^m$	$0^h 06^m$
— — totale	0 34	1 18

L'hydrogénation de l'anisal est donc plus facile que celle de son isomère ; nous reviendrons sur ce point quand nous hydrogénerons ensemble l'anisal gauche et le méthylsalicylal droit.

B) *Étude des corps saturés obtenus.* — On voit également, d'après ces expériences, que l'anisal-camphre a fixé plus d'hydrogène que son isomère : 910 cc. au lieu de 800 cc. quoique les conditions expérimentales aient été les mêmes dans les deux cas.

Il faut 800 cc. d'hydrogène pour saturer complètement les 2 grammes d'anisal et obtenir l'hexahydroanisal ; l'excès d'hydrogène fixé indique qu'il y a eu hydrogénation du radical méthoxyle, mais pas complètement puisqu'il aurait fallu fixer dans ce cas 200 cc. de plus.



J'ai supposé alors que cette hydrogénation du radical méthoxyle

était due à l'activité du platine; une expérience refaite dans les mêmes conditions que précédemment, mais avec un Pt moins énergique me donna des résultats confirmant cette hypothèse.

EXPÉRIENCE N° 3.

Anisal : 2 gr.
Acide acétique : 50 cc.
Platine : 2 gr. échantillon B (moins énergique).

Temps.	Hydrogène
$10^h 17^m$	— 100cc
10 20	— 50
10 22	0
10 25	+ 75
10 30	+ 180
10 35	+ 275
10 40	+ 360
10 45	440
10 50	520
10 55	580
11 00	640
11 05	675
11 10	680

Volume total fixé : $0^l,780$.

Conclusion. — Lorsque l'on hydrogène dans l'acide acétique de l'anisal-camphre, avec un platine peu actif, l'hydrogénation s'arrête au radical OCH^3; dans le cas contraire, la réaction va plus loin et l'on peut obtenir finalement l'hexahydrobenzylcamphre.

Dans le cas du méthylsalicylal-camphre, même avec un platine très actif, on n'hydrogène pas le radical méthoxyle.

Confirmation de ces résultats par l'analyse.

Expérience n° 1. — Hydrogénation du méthylsalicylal-camphre.

Après avoir chassé l'acide acétique et distillé dans le vide, j'ai obtenu quelques cc. d'un liquide sirupeux dont j'ai fait l'analyse.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},3397$; CO^2, $0^{gr},9696$; H^2O, $0^{gr},3292$. — D'où trouvé : C 0/0, 77.8; H 0/0, 10.8. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^2$: C 0/0, 77.6; H 0/0, 10.79.

L'hexahydrométhylsaligénylcamphre est un liquide sirupeux de densité $d_{20} = 0,99$ et bouillant à 185-190° sous 12 mm.; $[\alpha]_D = +54°$.

Expérience n° 2. — Hydrogénation de l'anisal-camphre.

Analyse. — Poids de subst., $0^{gr},2689$; CO^2, $0^{gr},8047$; H^2O, $0^{gr},2664$. — D'où trouvé : C 0/0, 81.4; H 0/0, 11. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^2$: C 0/0, 77.6; H 0/0, 10.79; calculé pour $C^{17}H^{20}O$: C 0/0, 82.2; H 0/0, 11,2.

Cette analyse correspond donc bien à un mélange d'hexahydroanisyle et d'hexahydrobenzyle.

Expérience n° 3. — Hydrogénation de l'anisal-camphre (platine peu énergique).

Analyse. — Poids de subst., 0gr,2510 : CO^2, 0gr,7169 ; H^2O, 0gr,2444. — D'où trouvé : C 0/0, 77,9; H 0/0, 10,82. — Calculé pour $C^{18}H^{30}O^2$: C 0/0, 77.6; H 0/0, 10,79.

Le corps obtenu est donc bien l'hexahydroanisyl-camphre, de densité $d_{20} = 0,98$ et bouillant à 185-190° sous 12 mm.

C) *Variations de la vitesse d'hydrogénation* de l'anisal-camphre dans les différents solvants.

J'ai fait quatre expériences avec la même quantité d'anisal, dans des solvants différents, et en présence de la même quantité de platine prélevé dans un même échantillon. Les résultats obtenus ont permis de classer les solvants d'après les vitesses obtenues.

Solvant.	Durée d'hydrogénation pour fixer 1 mol. d'hydrogène.	Durée de l'hydrogénation totale.
Alcool.....	Plusieurs heures	Plusieurs heures
Éther anhydre.....	20 m.	2 h.
— acétique.....	10	53 m.
Acide —	4	34

Conclusion. — C'est dans l'acide acétique que l'anisal-camphre s'hydrogène le plus vite.

D) *Variations du pouvoir rotatoire* en fonction du volume d'H absorbé.

1) Anisal-camphre.

Expérience n° 1.

Ayant dissout 20 gr. d'anisal dans 200 cc. d'acide acétique, j'ai prélevé des essais de 5 cc. de liquide au fur et à mesure de l'hydrogénation et j'ai mesuré la rotation sous 5 cm. pour les raies jaunes et bleues du mercure.

Volume d'hydrogène absorbé.	Rotation. Raie jaune.	Rotation. Raie bleue.
0cc	+ 27°	67°30′
716	+ 14,48′	37,16
1448	+ 9	23,30
2198	+ 4	9,30
2967	+ 3,30	5,20
3755	+ 2,40	3,40
4564	+ 2	3,30
5394	+ 2	3,30
6735	+ 2	3,30
7330	+ 2	3,30

On voit, d'après ces résultats, que la rotation diminue d'abord très vite pendant la fixation des deux premiers litres, puis beaucoup plus lentement : ce qui indique que la double liaison s'hydrogène tout d'abord, puis ensuite celle du noyau; l'exaltation du pouvoir rotatoire étant due à la présence de la double liaison entre les deux noyaux (M. HALLER, *C. R.*, t. **128**, p. 1272). Toutefois la courbe de la rotation en fonction du vol. absorbé ne présente pas de cassure nette : l'anisyl-camphre commence à s'hydrogéner dans le noyau, avant que tout l'anisal ait disparu.

J'ai en effet vérifié que, en arrêtant l'hydrogénation après avoir fixé 2l, c'est-à-dire le vol. d'hyd. correspondant à la saturation de la double liaison, on n'obtenait pas de l'anisyl-camphre pur. La méthode au noir de Pt ne permet donc pas d'obtenir à l'état pur l'anisyl-camphre, néanmoins elle permet de préparer (à condition d'opérer avec un échantillon de Pt d'une activité moyenne), de l'hexahydroanisyl-camphre.

Benzal : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α.
0cc	+ 6°48'
42	+ 5,40
111	+ 4
235	+ 2,30
262	+ 1,
800	+ 0,54

Méthylsalicylal : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α.
50cc	+ 5°15'
216	+ 1,30
343	+ 0,48
821	+ 0,25
1208	+ 0,26

Éthylidène : 5 gr.
(50 0/0 d'impuretés).
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α.
0cc	+ 2°24'
157	+ 1,48
305	+ 1,26

Hexahydrobenzal : 2 gr.
Acide acétique : 50 cc.

Vol. d'H.	α.
0cc	+ 2°42'
83	+ 2,18
275	+ 1,30

Anisal gauche : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α.
0cc	— 13°16'
25	— 12,50
836	— 11,20
486	9 40
805	— 8,06
1057	— 6,48

Ces résultats sont analogues à ceux déjà obtenus par M. Vavon, en hydrogénant le benzal-camphre (1).

2) *Variations du pouvoir rotatoire* dans l'hydrogénation du benzal, méthylsalicylal, éthylidène, hexahydrobenzal-camphre droit et anisal-camphre gauche.

Avant d'étudier le mélange de chacun de ces corps avec l'anisal gauche, je les ai hydrogénés d'abord seuls pour mesurer les variations de leur pouvoir rotatoire, en fonction du vol. d'H absorbé.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux ci-dessus.

3) *Mélange de deux corps actifs, l'un droit et l'autre gauche.* — Si l'on met en présence deux corps A et B et qu'on les hydrogène, trois cas peuvent se présenter :

1) A — s'hydrogène le premier — B, ensuite.
2) B — s'hydrogène le premier — A, ensuite.
3) A et B s'hydrogènent ensemble.

Les mélanges que j'ai étudiés rentrent tous dans la 3e catégorie; connaissant alors les variations du pouvoir rotatoire de chacun d'eux et celle du mélange, j'ai pu ainsi déduire à chaque instant la quantité d'hyd. absorbé par chacun des deux corps et en tirer des conclusions concernant leurs vitesses d'hydrogénation respectives.

Exemple N° 1. — *Cas du mélange de benzal droit et d'anizal gauche.*

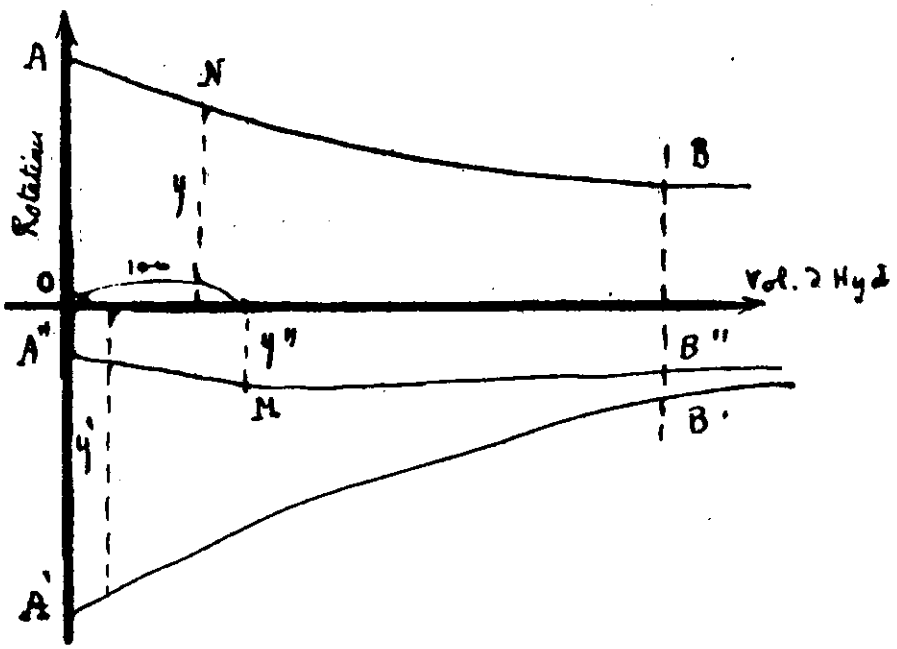
On hydrogène ensemble 3 gr. de benzal droit et 3gr,37 d'anisal gauche, c'est-à-dire des quantités équimoléculaires. Comme l'on veut comparer les vitesses d'hydrogénation de la double liaison, on fixe la quantité d'hydrogène nécessaire à la saturation soit 600 cc., et l'on prélève au cours de la réaction des essais de 10 cc. où l'on mesure la rotation.

En portant en abscisses les vol. d'hyd. absorbé exprimé en centimètres cubes, en ordonnées les rotations, on peut représenter graphiquement les variations de rotation du benzal droit, de l'anisal gauche et du mélange.

Les parties intéressantes de ces courbes sont celles où la double liaison s'hydrogène seule, c'est-à-dire la partie AB, A'B', A"B". On constate que les deux courbes AB et A'B' ne sont pas rigoureusement des droites, cela tient à l'hydrogénation simultanée du noyau qui s'ajoute à celle de la double liaison. Cette influence faible au début va en s'accentuant au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse.

(1) M. Vavon, *Thèse de Doctorat*, Paris 1913, p. 100.

Détermination des volumes d'hydrogène absorbés par chacun de ces corps. — Prenons un point M de la courbe du mélange représentant la rotation pour 100 cc. d'hyd. fixés. Je cherche par



tâtonnements sur les courbes AB et A'B' des points N et P tels que la somme algébrique des ordonnées y et y' soit égale à celle du Pt. M, y'', et la somme des abscisses $x + x'$ égale à x''. Ce sont ces abscisses x et x' qui représentent les volumes d'hy. absorbés par le benzal et l'anisal quand le volume total est égal à x''.

Le tableau ci-dessous indique comment l'hydrogène se partage pendant la réaction entre le benzal et l'anisal :

Benzal droit.		Anisal g.	Benzal droit + Anisal gauche.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation α.	Rotation α.	Hyd. total.	Rotation α.	Hyd. fixé par anisal.	Hyd. fixé par benzal.	Benzal / Anisal
0cc	+ 6°8	— 8°5	0cc	— 2°0	»	»	»
50	+ 5,5	— 8,0	50	— 2,6	10cc	40cc	4
100	+ 4,4	— 7,3	100	— 3,3	25	75	3
150	+ 3,5	— 6,7	200	— 4,2	60	140	2,3
200	+ 2,8	— 6,2	400	— 4,9	130	270	2
250	+ 2,3	— 5,8	»	»	»	»	»
300	+ 1,8	— 5,3	»	»	»	»	»

Les rotations sont exprimées en degré et 1/10.

— On voit d'après ce tableau que la double liaison du benzal s'hydrogène quatre fois plus vite que celle de l'anisal, puis au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le benzal continue à prendre plus d'hyd. que l'anisal, tant pour la double liaison médiane que pour celle du noyau.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus en hydrogénant *séparément* avec le même platine l'anizal et le benzal. On constate alors qu'ils s'hydrogènent à peu près à la même vitesse, mais comme je l'ai dit précédemment, il résulte des expériences de M. Vavon que l'on doit envisager la vitesse lue comme la résultante des vitesses de trois phases successives.

Il n'est donc pas étonnant que les conclusions soient différentes dans les deux cas :

Benzal. Vitesse. min	Anisal. Vitesse. min
3 3/4	3 1/4
3 3/4	2 3/4
4 1/2	2 3/4
4 1/2	3 1/4
6	3 1/4
6	3 1/2
6	4
8	4 1/2
9	4 1/2

Vitesse : temps nécessaire à la fixation de 25 cc. d'hydrogène.

EXEMPLE N° 2. — *Mélange d'anisal gauche et de salicylal droit.*

Anisal gauche..... 3 gr.
Salicylal droit..... 3 gr

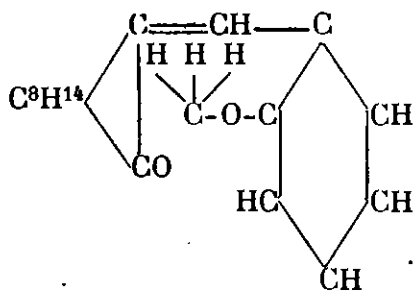
J'obtiens en opérant comme précédemment un tableau indiquant les quantités d'hyd. prises par chacun des deux corps :

Salicylal droit.		Anisal g.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total.	Rotation.	Hyd. fixé par anisal.	Hyd. fixé par salicylal.	
0cc	+ 6°6	— 7°5	»	»	»	»	»
50	+ 5,2	— 7,0	0cc	— 1°0	»	»	»
100	+ 4,0	— 6,4	50	— 1,2	30cc	20cc	1,5
150	+ 2,7	— 5,9	100	— 1,0	70	30	2,3
200	+ 1,8	— 5,4	200	— 1,0	140	60	2,3
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 1,0	280	120	2,3
300	+ 1,0	— 4,5	»	»	»	»	»

— *La double liaison de l'anisal s'hydrogène plus vite que celle de son isomère.*

Pour expliquer que l'hydrogène a plus d'affinités pour la double liaison de l'anisal que pour celle de son isomère, il faut avoir recours à la théorie des empêchements stériques.

La présence du radical OCH^3 en ortho, par rapport au carbone portant la chaîne éthylénique, devant masquer par son développement dans l'espace la double liaison éthylénique.



Exemple N° 3. — *Mélange d'anisal gauche et d'hexahydrobenzal droit.*

Anisal gauche..... 3 gr.
Hexahydrobenzal droit..... 2gr,73

Haxahydrobenzal.		Anisal.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total.	Rotation.	Hyd. fixé par H. benzal.	Hyd. fixé par anisal.	
0cc	+ 1°9	— 7°5	»	»	»	»	»
50	+ 1,7	— 7,0	0cc	— 6°0	»	»	»
100	+ 1,6	— 6,4	50	— 5,5	25cc	25cc	1
150	+ 1,5	— 5,9	100	— 5,0	40	80	1,5
200	+ 1,4	— 5,4	200	— 4,3	65	135	2
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 2,6	80	320	4
300	+ 1,2	— 4,5	»	»	»	»	»

Au début les vitesses sont égales, c'est-à-dire l'hyd. a autant d'affinités pour la double liaison de l'anisal que pour celle de l'hexahydrobenzal, mais comme le noyau de l'anisal s'hydrogène ensuite, c'est ce dernier qui, finalement, prend le plus d'hydrogène.

EXEMPLE N° 4. — *Mélange d'anisal gauche et d'éthylidène camphre droit.*

Éthylidène ..... 4 gr.
Anisal 3

Éthylidène.		Anisal.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total.	Rotation.	Hyd. fixé par éthylidène	Hyd. fixé par anisal.	
0cc	+ 1°9	— 7°5	»	»	»	»	»
50	+ 1,8	— 7,0	0cc	— 5°8	»	»	»
100	+ 1,6	— 6,4	50	— 5,45	30cc	20cc	1,5
150	+ 1,5	— 5,9	100	— 5,2	50	50	1
200	+ 1,4	— 5,4	200	— 4,4	80	120	0,66
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 3,5	150	250	0,60
300	+ 1,2	— 4,5	»	»	»	»	»

(Théoriquement je n'aurais dû prendre que 2 gr. d'éthylidène, mais comme il est à 50 0/0, j'ai dû en prendre 4 gr pour être dans les mêmes conditions moléculaires.)

Au début c'est l'éthylidène qui prend le plus d'hydrogène, puis au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse, la quantité prise par l'anisal augmente par suite de l'hydrogénation du noyau, puis elle devient supérieure à la quantité absorbée par l'éthylidène.

Ces résultats sont encore conformes à la théorie des empêchements stériques : en effet, l'hyd. a plus de facilité pour saturer la double liaison quand elle se trouve entre un noyau et une chaîne que lorsqu'elle est entre deux noyaux.

Conclusions. — Par ces différents exemples, j'ai montré que la méthode d'hydrogénation au noir de platine permettait de comparer les affinités de deux corps pour l'hydrogène. Elle m'a permis en même temps de vérifier la théorie de V. Meyer dans quelques cas particuliers et d'établir entre autres les deux principes suivants pour les cas étudiés :

1) Il est plus facile d'hydrogéner une double liaison qui se trouve entre un noyau et une chaîne latérale, qu'une double liaison située entre deux noyaux;

2) Lorsque l'on hydrogène une double liaison située entre deux noyaux, la vitesse avec laquelle l'hyd. sera absorbé dépendra de la place des substitutions se trouvant sur le noyau considéré.

Si la substitution est en ortho par rapport au carbone portant la chaîne éthylénique, la vitesse sera plus petite que lorsqu'elle sera en para.

N° 110. — Dosage des alcools facilement déshydratables dans les huiles essentielles; par M. L. S. GLICHITCH.

(25.6.1923).

On sait que le dosage des alcools libres dans les huiles essentielles s'effectue généralement par l'acétylation au moyen de l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude anhydre, suivie du titrage des éthers ainsi créés. Cette méthode s'applique aux alcools qui se laissent acétyler intégralement (géraniol, citronellol, menthol, bornéol, isobornéol, santalol, etc.), mais, par contre, les alcools de nature tertiaire sont déshydratés en partie par ébullition avec l'anhydride acétique et donnent des chiffres trop faibles. Ainsi le linalol et le terpinéol n'accusent, à l'état pur, que 75-85 0/0 d'alcool par cette même méthode.

Pour doser intégralement les alcools fragiles, plusieurs réactions ont été préconisées. Duyk (1) a proposé une détermination approximative basée sur la solubilité des alcools terpéniques dans une solution aqueuse de salicylate de soude à 50 0/0. Verley et Bölsing (2) ont indiqué l'acétylation par un excès connu d'anhydride acétique en présence de pyridine, suivie du dosage d'anhydride non combiné. Schryver (3) a fait connaître une méthode qui consiste à titrer l'ammoniac dégagé par les composés oxhydrylés dans leur réaction avec l'amidure de sodium. Tchougaeff (4) a suggéré l'idée de faire agir le réactif de Grignard sur les alcools et de peser le complexe oxygéné qui en résulte. On a également proposé de mesurer les carbures gazeux qui se dégagent dans cette dernière réaction si l'on utilise les organomagnésiens des premiers termes aliphatiques.

Mais aucune de ces méthodes ne s'est montrée satisfaisante.

On se borne à l'heure actuelle à appliquer aux alcools facilement déshydratables la méthode de V. Boulez (5), perfectionnée par Schimmel et Cie (6), qui consiste à acétyler l'alcool ou l'essence

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de médecine de Belgique*, 1899, p. 503.
(2) *D. ch. G.*, t. **34**, p. 3354.
(3) *Journ. Soc. chem. ind.*, t. **18**, p. 553.
(4) *Chem. Zeit.*, t. **26**, p. 1043.
(5) Ce *Bull.* (4), 1907, t. **1**, p. 117.
(6) *Bull. sem. Schimmel*, avril 1907, p. 123.

préalablement dilués dans un solvant indifférent tel que le pinène ou le xylène. Avec une dilution à 20 0/0 et en prolongeant l'ébullition à 5-7 heures, Schimmel et Cie ont montré qu'on retrouve 99,8 0/0 de terpinéol et seulement 91 0/0 de linalol mis en dosage. De légers facteurs peuvent modifier les résultats de cette méthode qui donne cependant des chiffres comparables si on s'efforce d'opérer toujours dans les mêmes conditions en tenant compte de l'erreur approximative inhérente à la méthode elle-même.

Au cours d'une étude qui sera publiée ultérieurement, nous avons été amené à chercher une méthode de dosage plus exacte que celle de Boulez-Schimmel.

Pour cela, nous avons mis à profit la propriété qu'a l'anhydride mixte acéto-formique de réagir à froid avec les alcools pour donner exclusivement des formiates sans réagir sur les phénols dans ces conditions, ainsi que l'a démontré Béhal en 1900 après avoir découvert cet anhydride (1).

Les bons résultats obtenus dans le cas spécial qui nous intéressait nous ont déterminé à essayer d'utiliser l'anhydride acétoformique pour doser le linalol soit pur, soit dans les nombreuses essences qui en contiennent.

L'action complexe signalée par Béhal au sujet du linalol tient probablement au fait que ce savant chauffait le mélange de linalol et d'anhydride mixte à 50° au début de la réaction et distillait le produit obtenu sous un vide insuffisant.

Nous avons repris ces expériences en supprimant toute chauffe de linalol ou des essences en milieu acide et nous avons obtenu une éthérification presque intégrale après 72 heures de contact à 20-25°. L'isomérisation en formiates de géranyle et de terpényle a été insignifiante et d'ailleurs sans importance pour le résultat analytique que nous cherchions.

Le fait que le mélange formylant est constitué, en dehors de l'anhydride acétoformique, par de l'acide formique, l'acide acétique et l'anhydride acétique libres, est sans influence sur les résultats, les terpènes et les sesquiterpènes éventuellement présents dans l'huile essentielle ne pouvant pas s'éthérifier par addition dans les conditions de température et de durée où l'on opère et en l'absence de toute trace d'acides minéraux.

Le mélange formylant est préparé suivant Béhal, en versant lentement et en agitant 1 p. d'acide formique absolu ($D_{20} = 1,22$) dans 2 p. d'anhydride acétique rigoureusement 100 0/0, exempt de chlore, en maintenant la température au-dessous de $+15°$.

(1) Ce *Bull.* (3), 1900, t. 23, p. 745.

Le mélange une fois fait est chauffé progressivement à 50° en 15 minutes, puis refroidi brusquement. C'est le mélange incolore ainsi obtenu qui nous sert, conservé dans un flacon bouché à l'émeri, pour tous nos essais.

La réaction s'effectue le plus commodément dans un flacon de 30 cc. bouché à l'émeri, où l'on dispose 15 cc. de mélange formylant. On y verse en une fois 10 cc. d'alcool ou d'essence à doser, agite bien et plonge aussitôt le flacon bien bouché dans une cuvette contenant de l'eau glacée, qu'on n'a pas besoin de renouveler. On laisse le flacon revenir lentement à la température ordinaire et on l'abandonne au repos pendant 72-96 heures. L'éthérification est le plus souvent pratiquement achevée au bout de 72 heures à 20-25°. Un contact plus prolongé, ainsi qu'un excès plus fort de mélange formylant sont inutiles mais n'amènent aucune rétrogradation. Une quantité plus faible de mélange formylant est insuffisante pour le linalol pur.

La masse est ensuite versée dans 50 cc. d'eau froide, bien agitée et abandonnée à la digestion pendant 2 heures sans chauffe, puis lavée successivement avec 50 cc. d'eau, 50 cc. de bicarbonate de soude à 5 0/0 et 2 × 50 cc. d'eau.

L'huile éthérifiée est séchée puis saponifiée comme d'habitude, mais il est toutefois nécessaire de prolonger la saponification pendant 1 h. 1/2 afin de saponifier complètement les petites quantités de formiate de terpényle. De la quantité de potasse nécessitée par la saponification, on déduit la teneur en alcool de l'huile primitive au moyen de la formule connue de Schimmel et Cie :

$$\frac{n' \times M}{10(p - n'\,0{,}028)}$$ où n' = cc. de KOH n ayant saponifié p gr. d'essence formylée et M le poids moléculaire de l'alcool dosé.

Constantes	Acétylation ordinaire	Acétylation de 7 h. dans du xylene (20 0/0)	Formylation					
			24 h.	48 h.	72 h.	96 h.	144 h.	240 h.
Indice d'éther.	180,5	61,6	249,53	279,2	305,5	305,9	305,9	305,5
Linalol 0/0 ...	57,41	88,80	78,40	89,23	99,15	99,31	99,31	99,15

Le linalol qui nous a servi pour nos essais a été préparé par fractionnements répétés de l'essence de bois de rose et présentait les constantes suivantes :

$Eb_2 = 63°,0-63°,5$; $Eb_{10} = 82°,3-82°,6$ (colonne Hg dans la vapeur); $d_{21} = 0,8630$; $\alpha_D^{18} = -17°,30$; $n_D^{24} = 1,4605$; R.M. calculée 48,97; trouvée = 49,04; soluble à 18° C. dans 14 vol. d'alcool à 50°.

Voici les résultats comparatifs obtenus (voir le tableau ci-dessus).

Tous ces chiffres ont été contrôlés sur trois essais et ont été trouvés identiques. Nous avons également dosé les alcools libres dans les essences qui contiennent du linalol en proportion prépondérante sur les autres alcools libres. Voici les résultats comparatifs obtenus, la formylation étant faite avec 96 heures de contact (voir le tableau, p. 1288).

Pour calculer la teneur des essences en alcool libre et alcool total en tenant compte des éthers préexistant dans l'essence primitive, nous avons établi les formules générales suivantes, celles actuellement en usage étant insuffisamment exactes ou indirectes.

Voici les formules dont nous nous sommes servi :

Alcool libre dans l'essence initiale 0/0. $= \dfrac{M(n' - n)}{10(p - b \,.\, n')}$

Alcool total 0/0..... $= \dfrac{p - b \,.\, n}{p - b \,.\, n'} \times \dfrac{n'M}{10p}$

Où M = poids moléculaire de l'alcool envisagé ;

n = nombre de cc. de KOH normale ayant saponifié p gr. d'essence initiale ;

n' = nombre de cc. de KOH normale ayant saponifié p gr. d'essence éthérifiée ;

$b = \dfrac{R.COOH - 18}{1000}$, R.COOH étant le poids moléculaire de l'acide éthérificateur dont on a utilisé l'anhydride.

En effet, il existait plusieurs méthodes de calcul des alcools libres et totaux dans les huiles essentielles renfermant des éthers avant l'analyse, et on les appliquait différemment, selon les expérimentateurs :

1° On calcule la quantité d'alcool représentée par les éthers contenus dans l'essence initiale (généralement admis comme acétates ou tiglates).

D'autre part, on calcule l'alcool total en appliquant la formule de Schimmel et Cie, précédemment mentionnée, au nombre de cc. de potasse normale fixé par saponification de 1 gr. d'essence acétylée. La différence entre l'alcool total et l'alcool combiné devait représenter l'alcool libre.

Cette manière de faire peut fournir avec les essences riches en éthers et en alcools libres des teneurs jusqu'à plus de 5 0/0 trop

Constantes	Essences de			
	Bois de rose	Lavande	Aspic	Bergamote
Densité à 15°	0,8792	0,8925	0,9070	0,8811
α_D à 20°	— 134′	+ 656′	+ 030′	+ 274′
Indice d'acide	2,24	1,4	2,24	10,08
Indice d'éther	3,5	109,9	8,4	96,60
Solubilité à 20° C	20 vol. d'alc. 50° 7 vol. d'alc. 55°	17 vol. d'alc. 65° 5 vol. d'alc. 68° 2 vol. 1/2 d'alc. 70°	20 vol. d'alc. 55° 5 vol. d'alc. 60°	0^{vol},5 d'alc. 90°
IE. après acétylation ordinaire	175,0	179,2	128,1	133,0
IE. après acétylation dans le xylène (20 0/0)	55,3	46,2	35,0	29,4
IE. après formylation	284,9	244,3	186,9	144,9

Alcool.	Alcool $C^{10}H^{18}O$ en centièmes.											
	libre	combiné	total	libre	combiné	total	libre	combiné	total	libre	combiné	total
Acétylation ordinaire	54,28	0,97	55,25	22,00	30,24	52,24	36,41	2,31	38,72	11,12	26,56	37,68
Acétylation xylénique	78,32	0,97	79,29	34,50	30,22	64,72	47,05	2,31	49,36	14,07	26,56	40,63
Formylation	90,24	0,96	91,20	42,10	30,22	72,32	54,14	2,31	56,45	14,32	26,56	40,88

fortes, car en calculant ainsi on considère l'essence éthérifiée comme ayant augmenté de poids par rapport à l'essence initiale roportionnellement aux radicaux acides de *tous* les éthers présents, alors qu'une partie de ceux-ci existait déjà dans l'essence primitive. D'où alcools totaux et par suite alcools libres trop forts;

2° M. Charabot (1) a établi une formule exacte pour le calcul des alcools libres par acétylation :

$$A\ 0/0 = M\ \frac{E - e}{(M + 42) - 0,42\,E}$$

Où M = poids moléculaire de l'alcool libre, E = éthers 0/0 dans l'essence éthérifiée et e = éthers 0/0 dans l'essence initiale.

Cette formule qui nécessite le calcul préalable des éthers a été cependant peu employée. On a adopté presque exclusivement la méthode suivante ;

3° Les formules ci-dessous ont été indiquées par Gildemeister et Hoffmann (2), des établissements Schimmel et Cie :

0/0 d'alcool libre dans l'essence primitive :

$$= \frac{m(a_2 - a_1)}{20[s - (a_2 - a_1)\ .\ 0.021]}$$

0/0 d'alcool total dans l'essence primitive :

$$= \frac{m[a_2\ .\ s - (a_2 - a_1)\ .\ a\ .\ 0.021]}{20\ .\ s[s - (a_2 - a_1)\ .\ 0.021]}$$

Où m = poids moléculaire de l'alcool considéré;

a_1 = nombre de cc. de KOH N/2 ayant saponifié s gr. d'essence primitive;

a_2 = nombre de cc. de KOH N/2 ayant saponifié s gr. d'essence acétylée.

Si nous simplifions ces formules en ramenant leurs facteurs à 1 gr. d'essence et à la potasse normale elles peuvent s'écrire :

$$\text{Alcool libre } 0/0 = \frac{(n' - n)M}{10[1 - (n' - n)0.042]}$$

$$\text{Alcool total } 0/0 = \frac{M[n' - (n' - n)\ .\ n\ .\ 0.042]}{10[1 - (n' - n)0.042]}$$

Ces formules opèrent, comme on le voit, sur la différence obtenue en retranchant du nombre de cc. de KOH n ayant sapo-

(1) Ce *Bull.* (3), 1900, t. 23, p. 187.

(2) Gildemeister et Hoffmann, *Les huiles essentielles*, 1912, t. 1, p. 621, trad. française de M. G. Laloue.

nifié 1 gr. d'essence acétylée, le nombre de cc. de même réactif correspondant à 1 gr. d'essence initiale, cette différence devant représenter l'alcali fixé par la saponification des éthers nouvellement créés dans l'essence acétylée.

Avec des essences riches en éthers et en alcools libres, on obtient ainsi des teneurs jusqu'à environ 5 0/0 trop faibles.

On se rend compte que, l'essence ayant augmenté de poids par l'apport de nouveaux radicaux CH^3CO, pendant l'acétylation, les éthers préexistants s'y trouvent en proportion centésimale moindre que dans l'essence initiale.

Ce n'est donc pas n^{cc} qu'il faudra déduire de n'^{cc}, mais un chiffre n diminué proportionnellement à la dilution subie par les éthers préexistants lors de l'éthérification des alcools libres de l'essence.

Appelons i ce chiffre n réduit. Ce n'est que la différence $n' - i = \Delta$ qui doit être introduite à la place de $(n' - n)$ dans la formule de Gildemeister et Hoffmann pour avoir des résultats exacts.

Pour plus de simplicité de calcul, admettons que nous opérons toujours avec la potasse normale et sur 1 gr. de prise d'échantillon chaque fois, n étant le nombre de cc. de KOH n ayant saponifié 1 gr. d'essence initiale, et n' celui ayant saponifié 1 gr. d'essence éthérifiée. Désignons par b le module 0,042 ou 0,028 représentant le poids du radical acide correspondant à 1 cc. de KOH n pour l'acide acétique ou l'acide formique, respectivement.

Dans ces conditions, pour calculer d'après n le chiffre réduit (i), il faut multiplier n par la centième partie du pourcentage d'essence initiale dans l'essence éthérifiée.

Ce pourcentage étant donné par la formule :

$$100[1 - (n' - n)\,b]$$

on aura :

$$i = n[1 - (n' - n)\,b]$$

Cependant ces formules ne sont qu'approchées, car on peut remarquer que dans le facteur $(n' - n)$ on devrait réduire n au préalable, suivant la même proportion. On aura donc :

$$i = n[1 - (n' - n_1)\,b] \qquad \text{(I)}$$

$$n_1 = n[1 - (n' - n_2)\,b] \qquad \text{(II)}$$

$$n_2 = n[1 - (n' - n_3)\,b] \qquad \text{(III)}$$

$$n_3 = n[1 - (n' - n_4)\,b] \qquad \text{(IV)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$n_n = n[1 - (n' - n_{n+1})\,b] \qquad \text{(N + 1)}$$

de sorte qu'il faut se proposer d'obtenir une expression de i en fonction de n et de n', en éliminant les termes en n_1, n_2, n_3..., n_{n+1}, etc.

On peut y arriver de la façon suivante :

Multiplions l'équation

I par 1
II par bn
III par $b^2 n^2$
IV par $b^3 n^3$
(N + 1) par $b^n n^n$
etc., etc.

et ajoutons membre à membre.

Tous les termes en n_1, n_2, n_3..., n_{n+1}, etc., disparaissent et on obtient finalement :

$$i = n(1 - bn') + bn^2(1 - bn') + b^2 n^3(1 - bn') + b^3 n^4(1 - bn') \ldots + b^n n^{n+1}(1 - bn'), \quad \text{etc.}$$

$$i = n(1 - bn')[1 + bn + b^2 n^2 + b^3 n^3 \ldots + b^n n^n + \ldots \text{ etc.}]$$

ou encore, en remarquant que le crochet est le développement de la fraction rationnelle $\frac{1}{1 - bn}$:

$$i = n(1 - bn') \frac{1}{1 - bn}$$

$$i = \frac{n(1 - bn')}{1 - bn}$$

En remplaçant dans la formule de Gildemeister et Hoffmann le facteur $(n' - n)$ par $(n' - i)$ et i par la valeur ci-dessus, et en réduisant, on arrive à notre formule, invraisemblable en apparence : alcool libre dans l'essence initiale $0/0 = \frac{(n' - n)M}{10(1 - b \cdot n')}$ qui équivaut à la formule générale :

$$\frac{(n' - n)M}{10(p - bn')}$$

Où n = nombre de cc. de KOH normale ayant saponifié p gr. d'essence initiale ;

n' = nombre de cc. de KOH normale ayant saponifié p gr. d'essence éthérifiée ;

M = poids moléculaire de l'alcool dosé ;

$b = \frac{R.COOH - 18}{1000}$, R.COOH étant le poids moléculaire de l'acide dont l'anhydride a éthérifié l'alcool libre.

Pour avoir la formule indiquant le pourcentage d'alcool total ramené à l'essence primitive, le plus simple est de partir de la formule :

$$\frac{\frac{n'M}{10}}{1-(n'-n)b}$$

où le facteur $1-(n'-n)b$ représente approximativement la centième partie du pourcentage d'essence primitive dans l'essence éthérifiée, et de remplacer, comme précédemment, n par i et celui-ci par sa valeur :

$$i=\frac{n(1-n'b)}{1-n\,.\,b}$$

de façon qu'on aura :

$$A\ 0/0=\frac{\frac{n'M}{10}}{1-[n'-\frac{n(1-n'b)}{1-nb}\,.\,b]}$$

puis :

$$A\ 0/0=\frac{\frac{n'M}{10}}{1-\frac{bn'-bn}{1-bn}}=\frac{\frac{n'M}{10}}{\frac{1-bn'}{1-bn}}$$

et finalement :

$$A\ 0/0=\frac{1-bn}{1-bn'}\times\frac{n'M}{10}$$

qui équivaut à la formule générale :

$$\frac{p-bn'}{p-bn}\times\frac{Mn'}{10p}=\text{alcool total dans l'essence primitive } 0/0$$

où tous les symboles sont les mêmes que ceux précédemment indiqués. Le facteur $\frac{p-bn}{p-bn'}$, représente exactement le poids de 1 gr. d'essence initiale après éthérification des alcools libres qu'elle contient.

Cette formule est indépendante de la nature des éthers préexistants dans l'essence et il n'est pas nécessaire de leur assigner un radical acide conventionnel.

Il est facile de vérifier l'exactitude des formules que nous proposons en les appliquant à des mélanges connus :

Soit un mélange artificiel de....	33 0/0	d'acétate de géranyle 100 0/0
— —	52	de géraniol 100 0/0
— —	15	d'un carbure indifférent pur (limonène).

1 gr. de ce mélange renferme donc $0^{gr},33$ d'acétate de géranyle, $0^{gr},52$ de géraniol et $0^{gr},15$ de carbure. Il est évident que ce gramme exigera pour sa saponification :

$$\frac{1000 \times 0.33}{196} = 1^{cc},6836 \text{ de KOH } n$$

Si nous acétylons ce gramme de mélange, les $0^{gr},52$ de géraniol se transformeront intégralement en acétate en donnant :

$$\frac{0,52 \times 196}{154} = 0,6618 \text{ d'acétate de géranyle}$$

Le poids de 1 gr. de ce mélange sera donc devenu après acétylation :

$$0.33 + 0,6618 + 0,1500 - 1^{gr},1418$$

La quantité d'acétate de géranyle total dans les $1^{gr},1418$ d'essence acétylée est $0,33 + 0,6618 = 0^{gr},9918$. Par conséquent, pour saponifier $1^{gr},1418$ d'essence acétylée il faudra employer :

$$\frac{1000 \times 0,9918}{196} = 5^{cc},0602 \text{ de KOH } n$$

Et pour en saponifier 1 gr., il faudra :

$$\frac{5.0602}{1.1418} = 4^{cc},4317 \text{ de KOH } n$$

Nous pouvons donc poser pour ce mélange, pour une prise d'échantillon de 1 gr. dans l'analyse :

$n = 1^{cc},6836$ de KOH normale (essence initiale)
$n' = 5^{cc},4317$ — (— acétylée)

Appliquons à ces chiffres les méthodes de calcul énumérées sous 1°, 2°, 3° et enfin nos formules. Nous aurons :

Méthode	Alcool libre 0/0	Alcool total 0/0
1°	57,93	83,85
2°	51,99	—
3°	47,84	73,77
Nos formules	51,99	77,92
Théorie	52,00	77,93

Il apparaît donc que les formules le plus couramment employées à l'heure actuelle sont entachées d'une erreur de calcul, sans importance pour les essences pauvres en éthers et en alcool libres, mais pouvant occasionner des différences notables si l'essence analysée est riche en éthers et en alcools libres. Les différences

augmentent encore avec l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool dosé.

La formule pour les alcools libres établie par M. Charabot est exacte, mais indirecte. Elle conduit au pourcentage exact d'alcool total si on ajoute au résultat obtenu le pourcentage d'alcool combiné représenté par les éthers de l'essence initiale.

Supposons maintenant que nous formylions le mélange artificiel précédemment indiqué.

Le nombre de cc. de KOH n nécessaire pour saponifier 1 gr. de mélange initial reste le même.

Après formylation, $0^{gr},52$ de géraniol auront donné $\frac{0,52 \times 182}{154}$ $= 0^{gr},61454$ de formiate de géranyle qui demandera pour être saponifié $\frac{0,61454 \times 1000}{182} = 3^{cc},37659$ de KOH normale. Le gramme de mélange initial sera devenu après formylation $0,33 + 0,61454 + 0,15 = 1^{gr},09454$ et demandera pour être saponifié $1^{cc},6836 + 3^{cc},37659 = 5^{cc},06019$ de KOH normale. 1 gr. de mélange formylé exigera donc $\frac{5,06019}{1,09454} = 4^{cc},62312$ de KOH normale.

Nous devons poser par conséquent $n = 1,68360$; $n' = 4,62312$.

La formule des alcools libres de M. Charabot peut s'appliquer si on calcule les éthers en formiates et en remplaçant les facteurs 42 et 0,42 par 28 et 0,28.

On obtient :

	Alcool libre	Alcool total
Formule Charabot.....	51,99	—
— G. et H.....	49,32	75,25
Nos formules.....	51,99	77,92
Théorie.....	52,00	77,98

Pour vérifier que la nature des éthers préexistants n'influe pas sur les résultats, établissons par exemple le mélange artificiel suivant :

15 0/0	d'acétate.....	de géranyle
10	de butyrate	de géranyle
10	de valérianate....	de géranyle
50	de géraniol	
15	de limonène pur	

soit $\frac{15 \times 154}{196} + \frac{10 \times 154}{224} + \frac{10 \times 154}{238} = 25,13$ 0/0 de géraniol combiné

50,00 — libre

75,13 — total

1 gr. de ce mélange exigera pour être saponifié :

$$\frac{0.15 \times 1000}{196} + \frac{0.10 \times 1000}{224} + \frac{0.10 \times 1000}{238} = 1^{cc},63188 \text{ de KOH normale}$$

Les $0^{gr},5$ de géraniol donneront après acétylation de 1 gr. de mélange $\frac{0,5 \times 196}{154} = 0^{gr},63636$ d'acétate de géranyle nécessitant pour être saponifié $\frac{0,63636 \times 1000}{196} = 3^{cc},24673$ de KOH normale. 1 gr. de mélange primitif sera devenu après acétylation $0,15 + 0,10 + 0,10 + 0,63636 + 0,15 = 1^{gr},13636$ et pour saponifier cette quantité il faudra $1^{cc},63188 + 3^{cc},24673 = 4^{cc},87861$ de KOH normale. 1 gr. de mélange acétylé demandera donc $\frac{4,87861}{1,13636} = 4^{cc},29319$ de KOH normale.

Nous pouvons par conséquent poser pour ce mélange :

$$n = 1.63188 \; ; \qquad n' = 4.29319$$

En appliquant ces diverses méthodes de calcul on aura :

	Alcool libre	Alcool total	
Méthode 1°.....	55,53	80,65	éthers évalués en acétates
Formule Charabot.....	49,99	—	
Formules G. et H.....	46,14	71,27	
Nos formules.....	49,99	75,13	
Théorie.....	50,00	75,13	

Supposons que nous formylions ce mélange : n reste identique, $0^{gr},5$ de géraniol donneront après formylation de 1 gr. de mélange $\frac{0,5 \times 182}{154} = 0^{gr},5909$ de formiate qui exigera pour être saponifié $\frac{0,5909 \times 1000}{182} = 3^{cc},2467$ de KOH normale.

1 gr. de mélange initial sera devenu après formylation $1^{gr},0909$ et demandera pour être saponifié $1,63188 + 3,24670 = 4^{cc},87858$ de KOH normale. 1 gr. d'essence formylée exigera par conséquent $\frac{4,87858}{1,0909} = 4^{cc},47206$ de KOH normale.

Donc :

$$n = 1,63188 \; ; \qquad n' = 3,47206$$

En appliquant les diverses méthodes de calcul nous obtiendrons :

	Alcool libre	Alcool total
Formule Charabot.....	49,99	—
Formule G. et H.	47,52	72,65
Nos formules.....	49,99	75,1299
Théorie.....	50,00	75,13

On peut multiplier ces exemples en arrivant aux mêmes conclusions.

Nous n'avons pas jugé utile de tenir compte de l'acidité des essences sur lesquelles nous avons opéré, les différences qui auraient résulté de ce chef étant comprises dans la limite des erreurs d'expérience, jusqu'à un indice d'acide égal à 10. Au delà, il y aurait évidemment lieu d'en tenir compte.

Dans l'application de nos formules à la méthode de Boulez-Schimmel, il est nécessaire de remarquer expressément, si l'on a dilué l'essence à 20 0/0, que l'on doit diviser par 5 le nombre de cc. de potasse, correspondant aux éthers dans l'essence primitive, avant de le retrancher du volume de potasse correspondant à 1 gr. de solution après acétylation, puis de multiplier par 5 le pourcentage ainsi calculé. Il n'est en effet pas indifférent d'opérer ainsi ou de multiplier par 5 le volume de potasse ayant saponifié 1 gr. de solution acétylée, comme on fait dans certains laboratoires industriels, car cette dernière manière de faire donne des teneurs de plusieurs unités supérieures à la réalité, ce dont il est facile de se rendre compte.

Nous avons borné l'application de la méthode de dosage par formylation au linalol et aux essences qui en contiennent en quantité prépondérante, car la méthode de Boulez-Schimmel donne de bons résultats avec le terpinéol, et l'acétylation ordinaire suffit pour les autres alcools plus stables tout en étant plus rapide.

Cependant on se servira avantageusement de la méthode formique dans les cas douteux pour contrôler les résultats obtenus, pour les essences contenant des phénols, sans élimination préalable de ces derniers, qui cause souvent des erreurs, et d'une manière générale pour tous les alcools facilement déshydratables par ébullition en milieu acide.

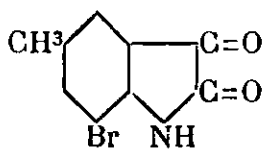
Laboratoire des Recherches des Établissements A. Chiris, Compagnie des produits aromatiques, chimiques et médicinaux. Usine de Grasse.

N° 111. — Sur les préparations des homologues de l'isatine; préparation de la méthyl-5-bromo-7-isatine; Mlle Marcelle RESSY et Andrei P. OCTODOCSU.

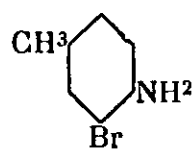
(7.6.1923.)

Nous avons vu dernièrement (*Bull.* (4), t. **33**, p. 637), comment l'on pouvait arriver, à l'aide d'une réaction analogue à celle de Staudinger, à préparer des homologues de l'isatine, et en particulier la méthyl-7-bromo-5-isatine.

A l'aide de la même réaction, nous avons pu préparer l'homologue suivant : méthyl-5-bromo-7-isatine (I), en fines aiguilles



(I).



(II).

orange, prismatiques, F. 180°, dans lequel les positions du brome et du groupe méthyle sont inverses.

Ce nouveau corps a été préparé à partir de la para-toluidine, alors que l'autre avait été préparé à partir de l'ortho-toluidine.

La réaction est d'ailleurs analogue, et s'effectue également en deux phases.

I. *Bromuration.* — Pour effectuer la bromuration, nous préparons : soit le dérivé acétylé, soit le dérivé benzoylé.

L'acéto-para-toluide F. 147° a été obtenue par acétylation à l'anhydride acétique, en aiguilles blanches floconneuses, et la benzoyl-para-toluide a été obtenue à l'aide du chlorure de benzoyle en aiguilles blanches, longues et brillantes F. 158°.

Après bromuration en solution acétique, nous avons obtenu l'acéto-bromo-*p*-toluide, après précipitation dans l'eau, en flocons d'aiguilles blanches, qui après purification fondent à 117°,5 au bloc Maquenne.

Le brome introduit dans la molécule est orienté par les substituants déjà présents (NH^2, CH^3), et par NH^2 plutôt que par CH^3, son influence étant plus grande. L'atome de brome entrera donc en ortho de NH^2, la position para étant déjà prise par CH^3.

Nous avons également bromé le benzoyl-para-toluide de la même manière, et nous avons obtenu un autre corps qui, après purification et cristallisation dans l'alcool, a donné des cristaux en

longues aiguilles pailletées, ressemblant comme aspect à l'acide borique en paillettes, F. 125°, non encore préparé.

Après saponification à la potasse alcoolique des dérivés acétylés ou benzoylés, nous obtenons après entraînement à la vapeur d'eau, la monobromoparatoluidine (II) sous forme d'une huile légèrement jaunâtre, qui s'éclaircit après une distillation à 240° : son odeur rappelle celle de la para-toluidine, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

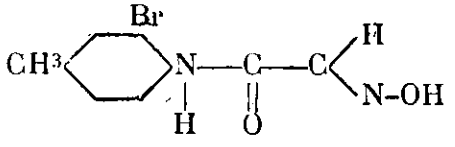
II. *Cyclisation.* — Nous opérons d'abord la condensation avec le chloral et le chlorhydrate d'hydroxylamine; pour cela nous préparons le chlorhydrate de la monobromo-*p*-toluidine, et nous faisons comme pour la préparation de la méthyl-7-bromo-5-isatine, 3 solutions dans l'eau :

1° Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine;

2° Une solution de paratoluidine bromée;

3° Une solution d'hydrate de chloral.

Après mélange et chauffage de ces solutions comme il a été indiqué, il précipite un produit brun qui est le produit de l'action de l'oxime du chloral sur la paratoluidine bromée, c'est la dibromodiparacrésylamidine de l'oxime de l'acide glyoxalique ou isonitrosoéthényl-di-*o*-bromodiparacrésyle, ce corps par hydrolyse donne l'isonitrosobromoacétyl-*p*-toluidine :



La purification de ce produit se fait à l'aide d'une solution concentrée de NaOH. Nous obtenons un corps fondant à 205° au bloc Maquenne.

Pour opérer la cyclisation, nous dissolvons ce corps dans l'acide sulfurique bouillant, nous obtenons une dissolution violet rouge, qui passe au violet bleu après chauffage, et qui, versée dans l'eau, nous donne des aiguilles rouges de méthyl-5-bromo-7-isatine (I).

Nous purifions par formation de l'isatate de soude correspondant.

La méthyl-5-bromo-7-isatine est peu soluble dans l'eau froide, mais plus dans l'eau bouillante en orangé; se dissout en violet intense dans l'acide sulfurique; dans la soude, il y a formation du méthyl-5-bromo-7-isatate de sodium, qui laisse précipiter l'isatine bromoéthylée par un acide, ce qui est utilisé dans la purification.

On l'a caractérisée par l'oxime fondant à 230° et la phénylhydrazine fondant à 242°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,25; volume de N, 13cc,5; temp. 19°; pression, 743 mm. — Trouvé : 5,78 0/0. — Théorie pour $C^9H^6O^2BrN$: N 0/0 5,82. — II. Subst., 0gr,520; Br, 0gr,1703. — Trouvé : Br 0/0, 32,56. — Théorie pour $C^9H^6O^2BrN$: Br 0/0, 33,33.

Il est intéressant de comparer la bromo-5-méthyl-7-isatine avec la bromo-7-méthyl-5-isatine et avec l'isatine ordinaire.

Les deux premières présentent une plus forte coloration et une plus grande vivacité : l'isatine ordinaire est jaune orangé, les deux autres sont orangé rouge foncé.

A quoi attribuer ce fait, si ce n'est à l'introduction des deux substituants : le groupe méthyle et l'atome de brome. Or, nous avons déjà vu que l'isatine méthylée diffère peu comme teinte de l'isatine ordinaire : c'est donc l'action du brome qui a concouru presque seul à l'approfondissement de la couleur vers le rouge, et ce que nous avions prévu au début de cette étude a été pleinement réalisé.

De plus, nous avons entre les mains une nouvelle confirmation de la règle de Nietski : nous avons augmenté le nombre des substituants, nous avons augmenté la coloration, et en même temps la vivacité et la pureté; la couleur a été approfondie parce que nous avons élevé le poids moléculaire de la substance.

Il est nécessaire de faire une autre remarque non moins importante : c'est que la bromo-5-méthyl-7-isatine a une coloration plus profonde que la bromo-7-méthyl-5-isatine. Dans le premier cas le brome est en position para par rapport à NH; dans le second cas il a la position ortho, ce qui montre que l'influence de la position para est plus favorable à la coloration.

Nous avons fait des essais de teinture avec les deux corps, ces teintures sont bonnes et résistent bien aux lavages, aux décolorants, à la lumière. La bromo-5-méthyl-7-isatine a d'ailleurs une plus grande affinité et un pouvoir tinctorial plus grand que la bromo-7-méthyl-5-isatine.

N° 112. — L'application de la micro-analyse à l'analyse élémentaire des combustibles, par H. GAULT et Maurice NICLOUX, avec la collaboration de MM. G. PFERSCH et R. GUILLEMET (1).

(16.6.1923.)

Nous avons eu l'occasion d'entreprendre, récemment, une étude analytique détaillée d'un certain nombre d'échantillons de schistes

(1) H. GAULT et G. PFERSCH se sont particulièrement occupés de l'analyse

bitumineux qui avaient été soumis par la Société Lyonnaise des Schistes d'Autun au laboratoire du pétrole de l'Université de Strasbourg.

Les résultats que nous avons tout d'abord obtenus nous ont démontré que la méthode ordinaire de combustion, suivant la technique habituelle, était inapplicable à ce cas particulier de l'analyse élémentaire des schistes, et nous avons été ainsi conduits à en rechercher d'autres à la fois plus sûres et plus rapides.

Nous résumons, dans cette note, ceux de nos essais qui sont relatifs au dosage du carbone et de l'hydrogène sur les sept schistes qui nous avaient été remis.

Macro-analyse. — Les divers échantillons, soigneusement pulvérisés, tamisés, puis séchés à 110°, ont été soumis à plusieurs séries d'analyses conduites suivant la technique habituelle.

Les combustions furent faites en tube ouvert ou fermé avec courant plus ou moins prolongé d'oxygène, sans nacelle ou avec nacelle, le schiste mélangé ou non avec de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb en poudre.

Nous n'entrerons pas dans les détails qui seront publiés en un ou plusieurs mémoires devant paraître dans les publications spéciales et nous donnerons ici simplement nos résultats.

Série I. — *Macro-analyses après échantillonnage partiel.*

	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.
Schiste 1	25,65	2,10
	26,56	2,18
	15,70	2,30
	15,38	2,25
	15,88	2,16
Schiste 2	10,85	1,32
	11,38	1,35
	11,48	1,41
	11,92	1,32
Schiste 3	15,50	1,78
	15,74	1,77
Schiste 4	19,94	2,99
	23,38	2,90
	23,62	2,92

organique suivant la technique classique, Maurice Nicloux et R. Guillemet, de la micro-analyse.

	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.
Schiste 5	24,61	2,93
	24,58	2,78
Schiste 6	21,17	3,60
	30,16	3,69
	29,20	3,68
	26,88	3,47
	20,96	3,26
	23,64	
Schiste 7	11,18	1,35
	12,90	1,65
	7,49	1,44
	11,20	1,66
	10,96	1,62
	14,92	1,71

Série II. — *Macro-analyses après échantillonnage partiel* (*a*) *et total* (*b*).

	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.	
a) Schiste 1	17,99	2,95	Tube fermé
	15,61	2,94	Nacelle
	19,32	2,94	Tube ouvert
	19,13	2,87	Nacelle
b) Schiste 1	22,10	3,67	Tube ouvert
	22,75	3,61	Nacelle
	21,78	3,58	
	18,98	3,55	
	19,35	3,63	
	21,51	3,91	Sans nacelle
Schiste 2	9,93	1,45	
	9,78	1,43	
Schiste 3	17,93	2,16	
	19,98	2,23	Tube ouvert
	17,96	2,28	Nacelle
Schiste 4	17,98	2,68	
	20,12	2,64	
Schiste 5	11,92	1,79	
	9,92	1,86	
	12,70	1,78	
	9,68	1,85	

On voit d'après ces tableaux, que si les chiffres d'hydrogène

restent sensiblement constants, les chiffres de carbone sont foncièrement discordants et ceci doit être attribué à la combustion plus particulièrement difficile du coke qui se forme par élimination des matières hydrocarbonées volatiles. Devant ces résultats, il convenait donc, avant de poursuivre plus avant d'autres recherches, de recourir à un autre procédé d'analyse ; c'est alors que nous nous sommes adressés à la micro-analyse.

Micro-analyse. — Parfaitement étudiée dans tous ses détails par Pregl (1), la micro-analyse élémentaire consiste essentiellement à brûler dans un courant d'oxygène 3 à 5 mgr. de matière organique contenue dans une nacelle de platine; le gaz carbonique et l'eau provenant de la combustion sont retenus par des tubes d'absorption appropriés. Les pesées de la substance d'une part, des tubes d'absorptions d'autre part sont faites à l'aide de la balance micro-analytique de Kuhlmann, sensible au 1/1000 de milligramme. La combustion proprement dite demande 25 minutes environ; pesées comprises, 50 minutes à une heure.

Voici nos résultats :

Série III. — *Micro-combustions sur schistes non séchés, quantité variant entre 5 et 10 mgr.*

	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.	Poids de substance mgr
Schiste 1	24,73	2,60	
Schiste 2	11,6	1,89	
	11,62	2,15	
Schiste 3	22,95	2,94	
	22,95	2,14	
	21,2	1,89	10,668
	21,2	1,82	13,993
	20,7	1,75	17,041
Schiste 4	24,1	3,27	
	23,9	3,11	
Schiste 5	15,0	1,73	
	15,15	1,96	
Schiste 6	30,3	3,12	
	30,4	2,85	
Schiste 7	17,2	1,90	
	17,15	1,76	

L'examen de ce tableau montre que les chiffres de carbone sont

(1) Fr. Pregl. La micro-analyse organique quantitative. Traduction d'après la deuxième édition allemande par G. Welter (Préface du professeur Nicloux), 1 vol. Presses universitaires, Paris. Sous presse.

remarquablement comparables, à la condition d'opérer sur 5 à 10 mgr. de schiste représentant 1 à 2 mgr. de matière organique; si l'on augmente la quantité de substance en la portant à 10, à 20 mgr. par exemple (voir les 3 dernières analyses du schiste III), on s'aperçoit que les chiffres de carbone ont tendance à baisser. Dans tous les cas, les chiffres obtenus sont *supérieurs* ou *égaux à ceux fournis par la macro-analyse.*

Pour ce qui est de l'hydrogène, les chiffres ne sont pas absolument satisfaisants et nous en avons attribué la cause à la faible quantité d'eau pesée et à la forte erreur relative qui en est la conséquence.

Remarques générales. — Ces constatations faites, il nous restait un dernier point à résoudre. Les chiffres de carbone fournis par la micro-analyse étant constants, ce qui nous est apparu tout de suite comme un caractère indéniable d'exactitude, était-il possible de les retrouver en macro-analyse et, réciproquement, les chiffres d'hydrogène présentant en macro-analyse, les mêmes caractères d'exactitude, pourrait-on les retrouver en micro-analyse? A ce double problème nous donnons les solutions suivantes :

On trouvera en macro-analyse les résultats exacts, pour le carbone, en élevant la température à un degré très élevé par l'emploi d'un *tube de quartz chauffé directement par les brûleurs* et en prolongeant simultanément la durée de la combustion proprement dite au delà des limites normales (4 à 5 heures au lieu de 2 à 3 heures); en micro-analyse, on trouvera pour l'hydrogène des chiffres exacts en augmentant un peu le poids de substance, de manière à opérer sur 3 à 5 mgr. de matière organique, ce qui représente 15 à 20 mgr. de schiste, et en élévant un peu la température (rouge vif) de la portion du tube contenant la nacelle de platine où se trouve le schiste.

C'est ce que démontrent les analyses suivantes :

Série IV. — *Macro et micro-combustions effectuées sur les mêmes échantillons de schistes : Température élevée et durée de chauffe prolongée pour la macro-combustion; quantité de substance représentant 3 à 5 mgr. de matière organique et nacelle de platine portée au rouge vil en micro-combustion.*

	Macro-analyse		Micro-analyse	
	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.
Schiste 1	24,60	3,68	25,15	3,65
Schiste 2	11,02	1,45	11,27	1,53

	Macro-analyse		Micro-analyse	
	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.	Carbone 0/0.	Hydrogène 0/0.
Schiste 3	21,80	2,29	22,27	2,38
Schiste 4	23,63	2,65	23,70	2,73
			23,90	2,83
Schiste 5	14,65	1,82	14,57	1,85
Schiste 6	29,94	3,18	29,90	3,21
	29,60	3,52		
Schiste 7	16,50	1,66	16,98	1,83
	16,51	1,62		

Ces résultats sont finalement satisfaisants, les différences étant de l'ordre des erreurs d'expériences.

Conclusions. — De cette longue et laborieuse étude, on peut conclure, par la comparaison des différentes données qu'elle a permis de réunir, que la micro-analyse apparaît non seulement comme plus simple et plus rapide, mais encore comme plus exacte et plus générale. A notre avis, les avantages des méthodes de Pregl appliquées à l'analyse des combustibles ne se limiteront pas au cas spécial des schistes bitumeux, mais s'étendront vraisemblablement à l'étude de tous les combustibles en général. Tels sont les différents points que nous désirions particulièrement signaler.

Instituts de Chimie de la Faculté des Sciences
et de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

LA QUATRIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. A. BÉHAL

La quatrième Conférence internationale de la Chimie s'est tenue à Cambridge du 17 juin au 20 juin, sous la présidence de Sir William Pope, président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*, professeur de Chimie à l'Université de Cambridge. Voici la composition des délégations envoyées par les différents pays représentés :

Argentine :

M. M. Leguizamon Pondal, vice-président de la *Sociedad Quimica Argentina*, professeur à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

M. John Read, professeur à Yorks (Angleterre).

Belgique :

MM Bourgeois, professeur à l'Université de Liége; Huybrechts, professeur à l'Université de Liége; Lecrenier, directeur des Cristalleries du Val Saint-Lambert; F. Swarts, président du *Comité National Belge de Chimie*, membre de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'Université de Gand.

Canada :

M. L.-F. Goodwin.

Danemark :

MM. Einar Biilman, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague; N. Bjerrum, professeur de Chimie à Den Kgl. Veterinaer-og Landbohojskole; J.-N. Bronsted, professeur de Chi-

mie à l'Université de Copenhague; Carl IACOBSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal; C.-J.-H. MADSEN, ingénieur-chimiste des Usines à gaz à Copenhague; KAI WARMING, ingénieur-chimiste, Dansk Svovlsyre og Superfosfat Fabrik.

ESPAGNE :

MM. BALTA, Laboratorio Municipal, Barcelona; A. del CAMPO, professeur à l'Université de Madrid; O. FERNANDEZ, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur à l'Université de Madrid; E. MOLES, professeur à l'Université de Madrid.

ESTHONIE :

M. KOGERMANN, professeur agrégé à l'Université de Dorpat.

ÉTATS-UNIS :

MM. W.-D. BANCROFT, professor of physical Chemistry, Cornell University, Ithaca; Dale CHAMBERLIN, professor of Industrial Chemistry, Leibrigh University, Bethleem (Pen.); W.-C. GEER, vice-président chargé du développement, B. F. Goodrich Co, Akron (Ohio); GRAHAM Edgar, professeur de Chimie à l'Université de Virginia; Harold HIBBERT, professeur de Chimie, Yale University, New-Haven (Conn.); Paul-E. HOWE, Department Animal Pathology, Rockefeller Institute for Medical Research, Princeton (N.-J.); V.-K. LA MER, professeur de Chimie, Columbia University, New-York City; G.-N. LEWIS, doyen, College of Chemistry, University of California, Berkeley (Calif.); A.-P. MATHEWS, professeur de Biochimie, University of Cincinnati, Cincinnati (Ohio); W.-A. NOYES, chef du Department of Chemistry, University of Illinois, Urbana (Ill.); W. A. NOYES, Jr., instructor of Chemistry, University of Chicago, Chicago (Ill.); A.-P. SAUNDERS, doyen du Hamilton College; M.-S. SHERRILL, professeur de Chimie théorique, Institut Technologique du Massachusetts, Cambridge (Mass.); R.-E. SWAIN, chef du Département de Chimie, Leland Stanford University, Palo Alto (Calif.); E.-W. WASHBURN, président de la Division of Chemistry and Chemical Technology National Research Council, Washington; J. E. ZANETTI, président elect., Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research Council, Washington.

FRANCE :

MM. BÉHAL, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris; G. BERTRAND, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, chef de service à l'Institut Pasteur de Paris; BORDAS, directeur des Services scientifiques au Ministère des Finances, Paris; O. BOUDOUARD, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers; Marc BRIDEL, secrétaire général de la *Société de Chimie Biologique*, chef de service à l'Hôpital Lariboisière; DELÉPINE, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris; Maurice DESCHIENS, ingénieur-chimiste; R. ÉTIENNE, professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, directeur délégué de la Gérance de la *Société Solvay et Cie*; J. GÉRARD, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*, secrétaire général de la *Société de Chimie Industrielle*; HALLER, président de l'Académie des Sciences, professeur à la Sorbonne; Paul KESTNER, président de la *Société de Chimie Industrielle*; KLING, directeur du Laboratoire Municipal de Chimie de la Ville de Paris; LINDET, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, ancien président de l'*Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie* Ch. LORMAND, chimiste au Ministère de l'Agriculture; Ch. MARIE, secrétaire général de la *Société de Chimie-Physique*; R. MARQUIS, rédacteur en chef du *Bulletin de la Société Chimique de France*, maître de Conférences adjoint à l'Institut de Chimie appliquée; Ch. MOUREU, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, ancien président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*, président de la *Société Chimique de France*.

GRANDE-BRETAGNE :

MM. N.-L. ADAM, 6, Whitely Wood Road Sheffield; H.-E. ARMSTRONG, professeur, ancien président de la *Chemical Society*; E.-F. ARMSTRONG, président de la *Society of Chemical Industry*; BARGER, St. Alban's Road, Edinburg; Sir William BAYLINS, University College; P.-P. BEDSON, professeur; Alex.-H. BENNETT, 87-89, Aldgate, Londres E. I.; E.-R. BOLTON; W.-A. BONE, professeur à l'Imperial College of Science et Croydon Technology; J.-S.-S. BRAME, professeur au Royal Naval College, Greenwich; S.-F. BURFORD, The ridgeway, Rothley, Leicester; F.-H. CARR, C. B. E., F. J. C.; A.-C. CHAMPMAN, président de l'*Institute of*

Chemistry; Dr F.-D. CHATTAWAY, F. R. S., Queen's College, Oxford; R.-L. COLLETT, esq., M. A.; W.-R. COOPER, esq., M. A.; H.-F. COWARD, Dr., Mess Tootal Broadhuist C° Ltd; A.-W. CROSSLEY, professeur, Shirley Institutea Didshay, Manchester; H.-B. DIXON, professeur, Beechey house Fallow field, Manchester; J.-C. DRUMMOND, Dr. University College, Londres; E.-V. EVANS, Treasurer of The *Institute of Chemistry*; S. Addijman GARDNER, M. A. Chemical Department, St-George Hospital; A. HARDEN, professeur, Sunnyholme, Bourne End. Bucks; Dr J.-A. HARKER, F. R. S.; E.-M. HAWKINS, esq., Watling chamber, Canterbury; H. HEAP, esq., Burnside Lyndhurst Road, Withington, Manchester; T.-A. HENRY, esq., Dr. Sc.; Col. C. T. HEYCOCK, Cambridge; J.-T. HEWITT, professeur; F.-G. HOPKINS, professeur; Edward HINKS, esq.; F.-H.-E. HULTON, esq., The Laboratory Stag Brewery Pimlico; F.-S. KIPPING, professeur, University College, Nottingham; A.-R. LING, professeur, The University Edgbawton, Birmingham; T.-M. LOWRY, professeur, à l'Université de Cambridge; J.-W. Mc BAIN, professeur à l'Université de Bristol; H.-Mc COMBIE, King's Gollege, Cambridge; W.-Mc NAB, C. B. E.; J.-E. MARSH, esq., Merton College, Oxford; S. MIALL, General Secretary of *The British Federal Council for pure and applied Chemistry*; W.-H. MILLS, M. A., Cambridge; C.-A. MITCHELL, esq., M. A.; E. MOND, industriel à Londres; G.-T. MORGAN, professeur, The University, Edgbaston, Birmingham; R.-S. MORREL, Manden Bros, Wolverhampton; A.-G. PERKIN, professeur à l'Université de Leeds; Dr R.-H. PICKARD, F. R. S., Sutton; Sir W.-J. POPE, K. B. E., président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*, ancien président de la *Chemical Society*, et de la *Society of Chemical Industry*, professeur à l'Université de Cambridge; P.-A. Ellis RICHARDS, esq., Royal Dental Hospital; E.-K. RIDEAL, professeur à l'Université de Cambridge; Sir Robert ROBERTSON, K. B. E., Government Laby Clements; Clarence SMITH, Lexham, Church Road, Hanwell, London W; A. SMITHEFFS, professeur à l'Université de Leeds; J.-F. THORPE, professeur à l'Imperial College of Science and Technology; R. THRELFALL, professeur à l'Université de Leeds; W.-J.-U. WOOLCOCK, Secretary of the *Association of British Manufacturers*; W.-P. WYNNE, président de la *Chemical Society*, professeur à l'Université de Scheffield.

GRÈCE :

M. ZENGHELIS, professeur à l'Université d'Athènes.

ITALIE :

MM. A. BIANCHI, docteur ès sciences, à Rho; E. CRESPI, docteur ès sciences, à Crespi Sull'Adda (Bergamo); prince P. GINORI CONTI, docteur ès sciences, président de l'*Associazone Italiana di Chimica generale ed applicata*; F. GIORDANI, professeur à l'École Supérieure Polytechnique de Naples; G.-A. NASINI, docteur ès sciences, assistant à l'École supérieure de Chimie Industrielle de Bologne; R. NASINI, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil Supérieur de l'Instruction Publique, professeur à l'Université de Pise; N. PARRAVANO; professeur à l'Université de Rome; marquis E. PATERNO, sénateur du Royaume, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei*, professeur à l'Université de Rome, président du *Consiglio Nazionale di Chimica*; U. POMILIO, directeur général technique de la *Soc. An. Elettrochimica Pomilio*, Naples ; L. ROLLA, professeur à l'Institut d'Études Supérieures de Florence.

JAPON :

M. Jasuhiko ASAHINA, professeur de Chimie Pharmaceutique à l'Université de Tokio.

NORVÈGE :

M. Eyvind BŒDTKER, professeur à la Faculté des Sciences de Christiana.

NOUVELLE-ZÉLANDE :

M. John READ, professeur, 5, Ashgrove, Bradford, Yorks (Angleterre).

PAYS-BAS :

MM. ALINGH PRINS, vice-président du Octrooiraad, à La Haye; Ernst COHEN, professeur à l'Université d'Utrecht, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam; F. DONKER DUYVIS, ingénieur-chimiste, Deventer; F. FONTEIN, Compagnie Batave du Pétrole; A.-F. HOLLEMAN, professeur à l'Université d'Amsterdam, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam; W.-P. JORISSEN, rédacteur du *Chemische Weekblad* et du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, Leiden; H.-R. KRUYT, professeur à l'Université d'Utrecht, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, président du *Chemische Raad Van Nederland*; H.-W. MAUSER; A.-L.-Th.

MOESELD, secrétaire du *Chemische Raad Van Nederland*; P. VAN ROMBURGH, professeur à l'Université d'Utrecht, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam; P.-E. VERKADE, professeur à la Haute-École de Commerce de Rotterdam; G. VOERMAN, président de la *Nederlansche Chemische Vereeniging*.

POLOGNE :

MM. L. MARCHLEWSKI, professeur de Chimie à l'Université de Cracovie; W. SWIETOSLAWSKI, professeur de Chimie physique à l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

ROUMANIE :

M. St. MINOVICI, professeur au Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Bucarest, secrétaire général de la *Société de Chimie de Roumanie*.

SUISSE :

MM. P. DUTOIT, professeur à l'Université de Lausanne, président du *Conseil de la Chimie Suisse*; F. FICHTER, professeur à l'Université de Bâle; A. PICTET, professeur à l'Université de Genève; SCHLAEPFER, directeur du Laboratoire de Contrôle des Combustibles, École Polytechnique, Zurich.

TCHÉCOSLOVAQUIE :

MM. J. KAVAN, Dr-ingénieur, à Prague; B. SETLIK, directeur du Musée Technologique, Prague; V. VESELY, professeur à l'École Polytechnique, Brno.

URUGUAY :

M. Angel E. GOSLINO, sous-directeur de l'Institut de Chimie Industrielle de Montevideo.

Au lendemain d'une très cordiale réception des membres de la Conférence par le *British Federal Council for Pure and Applied Chemistry* et son Président, à Arts School, le Conseil de l'Union s'est réuni pour examiner les nouvelles demandes d'admission et préparer les travaux de l'Assemblée générale.

L'admission du Brésil qui adhère par son Gouvernement fut prononcée à l'unanimité. Le président de la Conférence signala, à cette occasion, que le *Conseil International de Recherches* ne permet plus aux Unions Internationales qui en dépendent d'accep-

ter de nouvelles adhésions sans que les pays soient admis d'abord au *Conseil International de Recherches*. Les pays désireux d'adhérer devront dorénavant adresser une demande d'admission au *Conseil International de Recherches* en mentionnant qu'ils désirent faire partie de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.

* * *

Après avoir terminé leurs travaux, les diverses Commissions ont présenté à l'approbation du Conseil leurs conclusions qui se résument comme il suit :

I. — Nomenclature de Chimie minérale.

La Commission propose que la besogne future soit remise aux soins des Rédactions des principaux périodiques et particulièrement de celles du *Journal of Chemical Society*, des *Chemical Abstracts*, de la *Gazzetta Chimica Italiana*, des *Helvetica Chimica Acta*, du *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* et du *Bulletin de la Société chimique*.

Chaque pays adressera ses suggestions et propositions à ces divers organes qui auront qualité pour provoquer les discussions nécessaires. Il semble que chaque fois qu'un accord semblera presque général, il y aura lieu de chercher à l'entériner, afin qu'il serve à son tour de support pour de nouvelles propositions.

Ceci exige que les rapports même partiels soient adressés aussitôt que possible à l'organe de centralisation.

En vertu de quoi les travaux rapportés ci-dessous devront être tenus pour provisoires :

1° Relativement à l'unification des symboles chimiques en vue des Tables par formules (*Formula Index*), la Commission n'a pas voulu imposer immédiatement, de sa propre autorité, des symboles définitifs pour : le Glucinium (*Gl*) ou Beryllium (*Be*) et le Niobium (*Nb*) ou Columbium (*Cb*). Elle estime toutefois que l'année prochaine une décision ferme devra être prise après consultation des différentes nationalités représentées au Congrès. Il y a deux étapes à considérer : le nom originel et le symbole originel; mais on pourra aussi faire valoir tous autres arguments. Les éléments de cette consultation, à laquelle on devra répondre avant janvier, seront ensuite communiqués aux délégués qui délibéreront à la prochaine session ;

2° La Commission pense que l'écriture des formules des acides,

sels et bases pourra, en chaque pays, se conformer à l'énonciation en langage ordinaire. C'est-à-dire que, dans les langues anglo-saxonnes, on écrira HCl, H^2SO^4, Na^2SO^4, $BaCl^2$, $Ba(OH)^2$, etc., tandis que dans les langues latines on écrira ClH, SO^4H^2, SO^4Na^2, Cl^2Ba, $(HO)^2Ba$; mais, dans une même langue, on écrira pas tantôt ClNa et tantôt NaCl, tantôt SO^4Na^2 et tantôt Na^2SO^4 ;

3° Le mot hydrate sera réservé pour les combinaisons contenant H^2O comme l'hydrate de chlore Cl^2,nH^2O, l'hydrate de sulfate de sodium SO^4Na^2, $10H^2O$; le mot hydroxyde, pour les combinaisons contenant OH, hydroxyde d'aluminium $(HO)^3Al$; hydroxyde de baryum $Ba(OH^2)$;

4° La Commission adopte les noms de la liste des acides énumérés dans le rapport français dont les parties sont communes avec les listes qui figurent dans le rapport danois et celui des États-Unis.

On peut ajouter à la liste adoptée :

Acides chromique, molybdique, tungstique, manganique et permanganique : CrO^4H^2, MoO^3H^2, MnO^4H^2 et MnO^4H.

Les parties non communes aux diverses listes seront l'objet de décisions ultérieures. Exemples : hyposulfite (pour hydrosulfite en français) ; ac. pyrosulfurique, heptamolybdique, etc.

Les acides condensés comme l'acide pyrosulfurique, l'acide heptamolybdique, etc. seront examinés ultérieurement ; mais il semble que l'on pourrait s'inspirer de la suggestion rappelée dans le rapport espagnol de désigner de tels acides par le préfixe anhydro accompagné d'une indication numérique suivi d'un nom spécifique de l'acide précédé lui aussi de l'indication numérique adéquate. Exemples : ac. chromique CrO^4H^2 ; dianhydro-trichromate $Cr^3O^{10}K^2$; ac. iodique IO^3H ; dianhydro-tétraiodate $I^4O^{11}M^2$, etc.

Il sera d'ailleurs possible, pour certains acides qui dominent les autres par l'abondance de leurs dérivés, de conserver quelques noms, comme acide heptamolybdique désignant exclusivement l'hexacide $Mo^7O^{24}H^6$;

5° Les sels acides seront désignés en s'inspirant des propositions du rapport français, exemples :

PO^4HCa, phosphate acide de calcium ;

$HCaPO^4$, hydrogène-calcium phosphate ;

$H^2K.PO^4$, dihydrogène-potassium phosphate ;

6° L'expression du degré de valence des métaux dans le langage parlé telle qu'elle figure dans le rapport français pourrait être adoptée sans inconvénient pour tous les pays ; cela mettrait

fin aux discussions déjà engagées pour es désinences *eux*, *ique*, *a*, *o*, etc..., proposées tour à tour;

7° Il y aura lieu d'envisager la nomenclature des combinaisons complexes pour lesquelles un rapport a déjà été fourni à la deuxième Conférence.

II. — Nomenclature de Chimie organique.

La Commission présente les résolutions suivantes :

1° Le Comité de travail institué à la Conférence de Lyon, formé par les rédacteurs du *Journal of Chemical Society of London*, des *Chemical Abstracts*, du *Bulletin de la Société chimique de France*, sera porté à six membres par l'adjonction des rédacteurs de la *Gazzetta Chimica Italiana*, des *Helvetica Acta*, du *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*. Ces journaux désigneront eux-mêmes leur représentant;

2° Les questions de nomenclature en discussion seront soumises au Comité des six rédacteurs. Toute suggestion d'individus ou de Comités nationaux ou de Société de Chimie sera soumise à ce Comité.

Les décisions du Comité des six rédacteurs devront être prises à l'unanimité; elles seront soumises à l'approbation de la Conférence de l'Union;

3° La nomenclature de Genève sera prise pour base des nouvelles discussions; cette résolution sera transmise au Comité des six rédacteurs;

4° Le Comité des six rédacteurs pourra tenir une réunion spéciale afin d'échanger des vues générales et de faciliter le travail ultérieur par correspondance.

III. — Nomenclature de Chimie biologique.

La Commission adopte les propositions ayant trait aux dénominations les plus générales :

1° Le nom d'un principe immédiat dont la constitution chimique est connue doit être formé d'après les règles de la nomenclature de la Chimie organique (décision prise à l'unanimité);

2° Le terme *glucide* désigne le groupe de substances qui comprend les sucres simples réducteurs et les substances qui donnent un ou plusieurs de ces sucres par hydrolyse (décision adoptée par 10 voix sur 14);

3° Le terme *lipoïde* est supprimé (décision prise à l'unanimité);

4° Le terme *lipide* désigne le groupe de substances qui comprend les matières grasses et les éthers (éthers-sels) possédant des propriétés analogues (lécithines, phosphatides, etc.) (décision prise à l'unanimité);

5° Le terme *protide* désigne le groupe des substances qui comprend les acides aminés naturels et les substances qui donnent par hydrolyse un ou plusieurs de ces acides aminés (décision prise à l'unanimité).

IV. — Documentation bibliographique.

La Commission exprime les vœux suivants :

1° Que le Secrétariat de l'Union fasse une enquête sur les offices de documentation existants et publie une liste de ces offices avec leurs adresses, leurs spécialités, et une courte description de leur mode de fonctionnement;

2° Que les Offices de documentation unifient autant que possible leurs méthodes conformément aux principes adoptés par l'Institut International de Bibliographie et la Sous-Commission bibliographique de la Société des Nations;

3° Que l'Union subventionne l'impression des tables de classification standardisées afin que ces tables puissent être soumises à la critique des experts compétents dans les différents pays;

4° Que dans chaque pays une liste des périodiques ayant quelque intérêt pour la Chimie pure et appliquée soit établie et que les listes soient réunies et multipliées par le Secrétariat général de l'Union;

5° Qu'en vue du vœu exprimé par la Sous-Commission bibliographique de la Société des Nations, tous les périodiques chimiques envoient au moins deux, et de préférence cinq exemplaires de leurs registres annuels, tirés à part, à l'Institut International de Bibliographie afin que cet Institut puisse établir le registre bibliographique central par noms d'auteurs;

6° Que le Secrétariat général de l'Union insiste pour que les périodiques qui n'ont pas encore exprimé leur opinion, réalisent ces deux vœux, adoptés par la Conférence précédente :

Que toutes les publications de chimie portent l'adresse de l'auteur ou celle du laboratoire dans lequel le travail a été exécuté,

Que les journaux périodiques donnent un résumé de leurs articles dans une des langues admises pour la rédaction des Tables annuelles de constantes et sous une forme telle qu'il puisse être publié dans un journal d'extraits.

V. — Bureau des étalons physico-chimiques.

La Commission :

1° Approuve le rapport du Bureau sur l'exercice financier 1922-1923 ;

2° Émet le vœu que le Bureau des étalons physico-chimiques s'enquière, par exemple par voie de circulaires adressées aux directeurs des Laboratoires de recherches, des nouveaux étalons physico-chimiques dont la préparation serait la plus urgente. Les résultats d'une telle enquête permettrait une heureuse coordination du travail du Bureau ;

3° Estime qu'il y a lieu de prier le Bureau des Étalons physico-chimiques d'étudier l'utilité d'obtenir la collaboration de certaines firmes spécialisées dans la fabrication des produits purs et de soumettre à la prochaine Conférence un projet relatif à cet objet;

4° Exprime à M. Timmermans, secrétaire du Bureau des Étalons physico-chimiques, ses félicitations et ses remerciements pour le travail considérable et fructueux qu'il a effectué avec un grand dévouement. Elle souhaite particulièrement qu'il puisse poursuivre la publication de l'exposé critique des constantes physico-chimiques des corps organiques ; cette œuvre de documentation comptant parmi celles dont on ne saurait exagérer l'importance et l'intérêt;

5° Estime qu'il y aurait lieu d'assurer une collaboration plus étroite entre le Bureau des Étalons physico-chimiques et la Commission des produits purs pour recherches.

VI. — Produits purs pour analyses.

La Commission, répondant à la question posée par l'Association Internationale Océanographique de la Méditerranée est d'avis que le chlorure de sodium pur peut, au point de vue des dosages volumétriques actuellement en usage en océanographie, remplacer l'eau de mer type.

La Commiesion préssnte en outre ses conclusions :

1° La liste des Produits purs pour Analyses ne sera constituée qu'après que les différents membres de la Commissiou auront pu en discuter avec les chimistes analystes des pays qu'ils représentent. Néanmoins, afin d'éviter un retard trop prolongé dans la mise en train des travaux de la Commission, celle-ci, à titre provisoire, adopte la liste figurant au Codex des réactifs dits « Type

Congrès de 1922 », cette liste étant sujette à des révisions ultérieures;

2° La Commission donne mandat à son Président, au cours des mois qui vont suivre, d'organiser et de répartir entre les différents membres de ladite Commission, ou entre les différentes personnalités compétentes désignées par celle-ci, le travail expérimental destiné à la Commission pour l'élaboration ultérieure d'un Codex international de Produits purs pour Analyses;

3° La Commission exprime le vœu que son Président se mette en rapport avec le Président du Bureau des étalons physico-chimiques en vue de rechercher les moyens d'éviter qu'un même réactif étant présenté dans un cas à titre de produits purs pour analyses et dans l'autre cas comme étalon physico-chimique, il ne puisse s'établir d'équivoque et de confusion.

VII. — Documentation sur les produits industriels et technologiques.

La Commission émet le vœu :

Que le travail de documentation sur les matières premières et produits industriels tel qu'il est commencé par l'Office central soit poussé aussi activement que possible dans chaque État adhérent à l'Union, même quand le nombre des industriels est très réduit.

La Commission demande l'incorporation, dans le service de Documentation sur les produits industriels et technologiques, de l'Office des matières premières végétales qui fonctionne en France. Cet Office est contrôlé et subventionné par le Parlement et les industriels intéressés. Il a pour objet de compléter l'œuvre officielle de l'Université en groupant tous les renseignements sur l'origine et la qualité des drogues françaises et étrangères connues sur le marché.

La Commission demande également l'incorporation du Musée de la Faculté de Pharmacie de Paris et du Laboratoire central d'études et d'analyses des produits médicamenteux et hygiéniques (Laboratoire de la Commission du Codex).

Le Concours de ces trois organismes permettra de réunir la documentation concernant les matières premières végétales utilisées dans les industries de la Chimie, de la Droguerie, de la Pharmacie et de la Parfumerie.

L'ensemble de ces organismes sera dénommé : *Service de Documentation sur les matières premières et les produits industriels.*

VIII. — Établissement d'un étalon thermochimique.

La Commission propose plusieurs décisions :

1° La Commission constate qu'en raison des décisions prises par le Bureau of Standards de Washington, l'acide benzoïque préparé par ce Bureau ne peut plus être délivré comme substance étalon dans les recherches calorimétriques que pour des buts purement scientifiques ;

2° Pour les buts techniques, tels que la détermination de la chaleur de combustion des combustibles solides ou liquides, l'emploi d'échantillons d'acide benzoïque d'autres et de diverses provenances s'impose ;

3° Il est cependant recommandé de ne procéder à l'étalonnage des bombes calorimétriques qu'à l'aide d'échantillons d'acide benzoïque contrôlés par un thermochimiste compétent. La Commission se chargerait éventuellement de fournir les instructions nécessaires pour ce contrôle.

La Commission émet le vœu que dans la conversion des données thermochimiques, établies en calories, en unités absolues et réciproquement, on utilisera le facteur de conversion 1 cal. 15°=4,184 joules valeur moyenne la plus généralement acceptée actuellement. (En conformité avec les décisions prises en 1923 par les « International Critical Tables » à la suite des avis donnés par plusieurs Sociétés scientifiques).

IX. — Tables annuelles internationales de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie.

La Commission propose à l'unanimité les résolutions suivantes :

1° L'Union approuve les comptes présentés par le Comité des Tables Annuelles Internationales de Chimie, de Physique et de Technologie pour l'exercice 1922 et décide que le rapport qui les contient sera transmis au Comité international de recherches ;

2° L'Union constate que les pays suivants ont apporté leur adhésion au fonds international créé en 1922 :

Belgique, Danemark, Espagne, États-Unis, Grande-Bretagne, France, Italie, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Suisse, Tchécoslovaquie. La liste des contributions annuelles acceptées par ces pays est donnée en annexe à ces résolutions. En ce qui concerne les pays qui ne figurent pas dans cette liste, mais dont les adhésions

peuvent être considérées comme virtuellement acquises, l'Union émet le vœu que celles-ci deviennent effectives à bref délai;

3° L'Union prend, par conséquent, acte de la constitution définitive du Fonds International dont la nécessité avait été reconnue par elle (Lyon 1922) pour tenir compte de la haute valeur des Tables annuelles internationales, publication documentaire indispensable au progrès scientifique et technique;

4° L'Union émet le vœu que la documentation numérique des années 1917 à 1922 soit publiée aussi rapidement que possible de manière à ce que les Tables internationales de constantes et données numériques reprennent à bref délai leur forme annuelle.

Elle espère vivement, par suite, que la souscription ouverte à cet effet et sous son patronage dans les milieux scientifiques et surtout industriels des pays adhérents permettra au Comité des Tables de réaliser ce vœu.

X. — Combustibles solides.

La Commission décide de compléter l'enquête entreprise, dans les pays adhérents à l'Union, sur la nomenclature des combustibles solides ainsi que sur les modes de détermination des caractéristiques essentielles. Notamment sur la teneur en matières volatiles, sur le pouvoir calorifique, sur le pouvoir agglomérant. La Commission insiste pour que les réponses parviennent au Secrétariat général avant le 1er janvier 1924.

XI. — Combustibles liquides.

La Commission décide d'étendre l'enquête entreprise sur la nomenclature aux différents groupes de combustibles liquides suivants:

Pétroles et dérivés; produits de distillation de la houille, du lignite, de la tourbe, du bois, des schistes bitumeux; huiles végétales; alcool.

La Commission insiste pour que les réponses parviennent au Secrétariat général avant le 1er janvier 1924.

XII. — Produits céramiques.

La Commission formule les conclusions suivantes :

a) L'Union recommande qu'au point de vue technique et scienti-

fique le terme « Céramique » soit employé pour toutes les industries fabriquant les produits suivants :

1° Les produits de toute nature obtenus par la cuisson des argiles tels que grès-cérames, faïence, briques, tuiles, tuyaux de canalisation, terre cuite, porcelaine ordinaire, etc. ;

2° Les ciments de toute nature, tels que le ciment Portland, les ciments dentaires, la chaux, le plâtre et toutes les variétés de produits magnésiens et gypseux, dont les éléments sont de nature terreuse et qui, après un traitement préliminaire de calcination acquièrent la propriété de faire prise, d'une façon plus ou moins complète, quand ils sont gâchés avec des liquides convenables;

3° Toutes les variétés de verre et de verrerie, y compris le quartz hyalin, les glaçures, les émaux et nombre de pierres précieuses artificielles;

4° L'émaillage des métaux, en tant que l'émail lui-même est un produit céramique appliqué à haute température sur le métal, ce dernier ne servant que d'ossature pour obtenir la forme voulue et pour donner de la résistance au verre;

5° Tous les objets ou toutes les matières réfractaires, complètement ou partiellement composés d'argile ou de substances fabriquées avec de l'argile, de silice (sous ses diverses formes), d'alumine (bauxite), de magnésie (magnésite), de chaux, de chromite, d'asbeste, de zircone, de mica, de terres rares, de certains carbures ou azotures et, en général, de tous produits non métalliques susceptibles de résister à des hautes températures;

6° Toutes les matières abrasives, telles que le carborundum, l'alundum et la zircone (et avec addition de silice finement pulvérisée et d'émeri) et tous les produits fabriqués avec elles en les unissant avec des matières terreuses;

7° Divers produits isolant de l'électricité et de la chaleur fabriqués avec des matières terreuses comme élément principal.

b) La Commission émet le vœu que soit établie dans chaque pays une nomenclature exacte des matières premières et des produits fabriqués des industries céramiques avec leurs diverses caractéristiques.

c) La Commission propose à l'unanimité de porter à l'ordre du jour de la prochaine Conférence la question du choix de terres types ou étalons, devant servir à l'étude des propriétés chimiques et physiques des terres réfractaires, ainsi que les méthodes proposées pour y arriver.

d) Concluant sur des propositions de M. Henry Le Chatelier et de M. Capsa, la Commission estime que les travaux proposés

doivent être exécutés par divers Laboratoires dans tous les pays, mais elle émet le vœu que ces travaux soient exécutés avec les mêmes matières premières, de façon à présenter des caractéristiques comparatives absolues.

Il lui semble utile que les différents Laboratoires se mettent d'accord sur l'appareil employé pour la détermination des coefficients de dilatation.

e) La Commission émet le vœu que M. le Professeur H. Le Chatelier veuille bien accepter de prendre la direction des recherches nécessaires et d'en assurer la coordination.

XIII. — Conservation des matières alimentaires.

La Commission émet les vœux suivants :

1° Que, le plus tôt possible, la liste des membres de la Commission soit complétée par les représentants des différents pays adhérents à l'Union, qui n'ont pas encore désigné leur délégué;

2° Qu'une Sous-Commission de cinq membres composée de MM. Alsberg, Bordas, Paterno, Pondal, Voerman, présente à la prochaine Conférence un rapport général sur la documentation, qui a été recueillie jusqu'à présent et qui pourra encore être réunie, relative à tout ce qui a trait aux législations en vigueur dans les différents pays;

3° Que, lors de la prochaine réunion, les délégués des différents pays, présentent, abstraction faite des législations en vigueur, leurs conclusions sur l'usage des produits suivants, comme agents de conservation des substances alimentaires : Acides benzoïque, borique, salicylique, sulfureux, sulfates et formol; et cela pour entreprendre une étude systématique et physiologique sur la possibilité d'usage des produits chimiques à la conservation des substances alimentaires;

4° Que les chimistes de toutes les nations fassent connaître leur opinion sur les procédés chimiques de conservation des substances alimentaires, dans le but d'obtenir dans les différents pays une législation plus uniforme et fondée sur des bases expérimentales;

5° Que la collaboration du *Laboratoire international d'analyses des matières destinées à l'alimentation des hommes et des animaux* soit demandée pour les travaux et les recherches à entreprendre.

XIV. — Propriété scientifique et industrielle.

La Commission présente les conclusions suivantes :

1° La Commission, estimant que dans le groupement latin qui ne comporte que des pays délivrant des brevets sans examen préalable, l'unification des législations paraît plus immédiatement réalisable, invite ces pays à commencer à se grouper dés à présent en vue de la constitution du premier groupe à législation unique;

2° Considérant qu'un des premiers buts auxquels il faut tendre doit être de permettre aux savants qui font des recherches de protéger leurs découvertes et que, d'autre part, les savants ne peuvent faire leurs recherches dans le secret, mais doivent, au contraire, pouvoir publier au fur et à mesure le résultat de leurs travaux.

La Commission déclare :

Qu'il est inadmissible que l'on puisse opposer au demandeur ou au titulaire d'un brevet ses propres travaux pendant un temps déterminé après leur publication;

3° La Commission émet le vœu que la découverte et la création scientifique doivent jouir d'une protection légale;

4° Un projet de définition de ce droit nouveau sera étudié par la Commission;

5° En vue d'une coordination des efforts le président de la Commission est délégué auprès de la Commission de Coopération intellectuelle de la Société des Nations et auprès de la Chambre de Commerce internationale pour soutenir les vœux de la Commission.

XV. — Hygiène industrielle.

La Commission émet les vœux suivants :

1° Tous les rapports déposés sur la question des poussières fournissant des éléments d'informations qu'il y a intérêt à diffuser, ces rapports seront imprimés;

2° La Commission demande que le conseil de l'*Union Internationale* récompense, par des distinctions honorifiques ou en argent le meilleur travail de vulgarisation sur les fumées, gaz, brouillards, vapeurs nuisibles, dans l'industrie; leur élimination, la protection contre leur action. Ce travail devra être à jour et être tenu au courant des derniers progrès réalisés en la matière. Il devra avoir un caractère descriptif et être accessible au plus grand nombre

possible de lecteurs. Le Conseil de l'Union assurerait la diffusion de ce travail.

La Commission demande que le Conseil de l'Union donne un prix à décerner à l'inventeur d'un appareil de date récente pour la suppression des fumées. Au cas où il ne se présenterait pas d'inventeur de date récente, le prix serait décerné à la personne qui se serait occupée avec le plus de succès et avec les meilleurs résultats du problème de la suppression des fumées.

La Commission demande au Conseil de s'adresser à tous les chimistes spécialisés en cette branche afin qu'ils communiquent, d'une part, les recherches scientifiques relatives à ce sujet, et que, d'autre part, ils recueillent et précisent toujours davantage les données sur les effets nuisibles qu'exercent sur les ouvriers et sur le voisinage des usines certaines émanations déterminées et sur les moyens de les combattre, employés actuellement;

3° La Commission demande à chaque nation d'apporter à la prochaine Conférence un exposé complet de la législation d'hygiène industrielle dans chaque pays. Cet exposé comprendra à la fois les dispositions légales du travail et au point de vue de la nuisance pour le voisinage. Chaque pays communiquera au Secrétariat général la liste des divers organes administratifs ou techniques chargés de la préparation ou de l'application des lois et règlements concernant l'hygiène industrielle;

4° La Commission demande à ses membres de recueillir des renseignements sur les points particuliers suivants :

a) Méthodes de dosage employées pour déterminer la quantité d'acide fluorhydrique présente dans les fumées et vapeurs où il peut s'en produire, notamment dans les usines de superphosphates;

b) Fixation du chiffre maximum d'acidité des fumées au moment de leur élimination : cette teneur est fixée à 5 gr. par mc. en Allemagne, 8 gr. par mc. en Angleterre, 6 gr. par mc. en Italie, cette quantité étant exprimée en SO^2. La Commission demande s'il n'y a pas lieu d'avoir un chiffre unique et s'il ne faudrait pas obtenir un accord sur la méthode de détermination de ces chiffres et sur son mode d'expression;

c) Possibilité de suppression des odeurs dans l'industrie lorsqu'elles sont dues à des produits non déterminés et incondensables : dégraissage des eaux, clos d'équarrissage, etc.;

5° La Commission demande, en outre, que l'on apporte à la prochaine Conférence tous les procédés et appareils destinés à

combattre les commencements d'intoxication par les gaz toxiques dans les usines;

6° La documentation et les vœux émis par la Commission seront communiqués au Service d'Hygiène de la Société des Nations et au Bureau International du Travail.

XVI. — Les Finances de l'Union.

La Commission des Finances soumet les résolutions suivantes :

1° La Commission après avoir examiné les demandes de subventions formulées par les diverses commissions considère qu'en l'état actuel des finances elle ne peut malheureusement pas accorder intégralement les subsides qui lui sont demandés;

2° A titre tout à fait exceptionnel, étant données les conditions financières difficiles dans lesquelles se trouve le Bureau d'étalons physico-chimiques, elle décide d'accorder à cette Commission pour l'exercice d'avril 1923 à novembre 1924, la somme de 7.500 francs au lieu des 15.000 demandés.

La Commission des Finances se trouve, en effet, liée par le principe que les cotisations des divers pays adhérents à l'Union sont destinées essentiellement au fonctionnement administratif de l'Union.

Elle engage de nouveau les Commissions, comme elle l'a déjà fait l'année dernière, à s'adresser au Secrétariat général pour tout ce qui concerne la correspondance et les impressions.

Toutes ces conclusions des Commissions furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'Union internationale dans sa réunion du 20 juin.

Afin de faciliter le travail de l'Union et d'assurer sa continuité entre deux Conférences, le Conseil chargea le Bureau de demander aux Membres de chacune des Commissions permanentes de nommer, par correspondance, un président, dont les pouvoirs expireront en 1925 en même temps que ceux des membres actuels des Commissions.

XVII. — Élections.

A la suite de la décision prise de porter à six le nombre des Vice-Présidents de l'Union, le Conseil nomme par acclamations deux nouveaux membres du Bureau. Furent nommés pour trois ans :

Vice-Présidents : M. Cohen (Pays-Bas);
M. Sakurai (Japon).

Le Conseil termine alors ses travaux et, sur l'aimable invitation des délégués danois, choisit Copenhague comme siège de la cinquième Conférence de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée*.

La Conférence décide, pour terminer, de faire constituer par le Bureau de l'Union un Comité pour prendre contact avec les organisations qui s'occupent d'échanger les étudiants et les professeurs entre les Universités des divers pays, dans le but de coopérer avec elles et de provoquer de tels échanges dans le domaine de la Chimie.

* * *

Les travaux de la Conférence furent complétés par l'audition et la discussion de quatre rapports que le Comité d'organisation avait demandés à des personnalités scientifiques : les sujets suivants y furent traités : *La nature des solutions savonneuses*, par M. J. W. Mc Bain, F. R. S.; *Les récents développements de la catalyse*, par M. E. K. Rideal; *Les nouveaux aspects de la Tautomérie*, par M. J. F. Thorpe, F. R. S.; *Le Mécanisme chimique des oxydations dans les tissus vivants*, par M. F. Gowland Hopkins, F. R. S.

Le banquet annuel de l'Union, offert par le *British Federal Council For Pure and Applied Chemistry*, eut lieu dans le Hall admirable du Trinity College.

Sir William Pope présidait, entouré de M. le Rev. E. C. Pearce, D. D., Vice-Chancelier de l'Université de Cambridge et de Sir J. J. Thomson, O. M., F. R. S., Master du Trinity College.

Au dessert le toast au roi fut proposé par le Président. Les toasts suivants furent portés : à l'Université de Cambridge, par M. le Professeur Albin Haller, Président de l'Académie des Sciences de France; au nom des Académiciens Scientifiques des pays représentés à l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée*, par M. le Professeur Wilder D. Bancroft, Vice-Président de l'Union; au nom des délégations étrangères, à la prospérité des gradués honoraires, par Sir J. J. Thomson, O. M. F. R. S., Master du Trinity College; il y fut répondu par M. le Rev. E. C. Pearce, D. D., Vice-Chancelier de l'Université, par Sir William Pope, K. B. E., F. R. S., Président de l'Union et par M. le Professeur E. S. Cohen, Vice-Président de l'Union.

Durant la Conférence, il fut procédé, dans les formes traditionnelles, à la nomination de sept docteurs *honoris causa* de l'Université de Cambridge. Ont été nommés : MM. Albin Haller,

Wilder D. Bancroft, Charles Moureu, R. Nasini, E. S. Cohen, F. Swarts et A. Pictet.

Les délégués étrangers conserveront un souvenir inoubliable de leur séjour dans la vieille cité universitaire, où il leur fut donné d'apprécier, à sa juste valeur, l'hospitalité britannique. Logés pour la plupart dans les Collèges ou dans des familles de professeurs, ils furent l'objet de prévenances délicates et purent, par ce contact avec la vie anglaise, se rendre compte du rôle prépondérant que joue dans l'activité d'une nation, une éducation universitaire empreinte de traditions profondes, vieilles de plusieurs siècles.

Plus peut-être que partout ailleurs, dans le cadre sévère des Collèges de Cambridge, on comprend combien l'esprit de l'homme reste imprégné du souvenir des premières années d'études et marqué des influences qui l'ont formé.

Jadis les laboratoires français ont pu accueillir parfois quelques travailleurs étrangers. Aujourd'hui, alors que la Chimie s'est développée si extraordinairement, aussi bien dans le sens des applications que dans le côté spéculatif, ce n'est plus quelques isolés que la France doit accueillir, mais tous ceux qui se présenteront. Il faut que ses laboratoires de recherches soient assez vastes pour recevoir tous les étrangers qui voudront y travailler. Il y va pour elle d'une partie de son influence morale, qui se rattache au rôle qu'elle doit jouer dans le monde.

RÉCENTS PROGRÈS
DANS LA CATALYSE PAR CONTACT

Conférence faite à Cambdrige, le 19 juin 1923 devant l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée

Par M. E. K. RIDEAL

Professeur à l'Université de Cambdrige.

L'an dernier, la Société chimique américaine a jugé que le problème de la catalyse par contact était devenu assez important pour nécessiter la formation d'un Comité permanent sous la présidence de W. D. Bancroft dont les articles, dans le *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, constituent un excellent résumé des nombreuses données expérimentales se rapportant à ce problème.

Les développements théoriques, aussi bien que les travaux expérimentaux purement scientifiques nécessaires au soutien de toute hypothèse, sont en ce moment un peu confus à cause de la diversité des résultats obtenus, et il suffit seulement d'imaginer des expériences qui seront cruciales pour un seul facteur.

Il est maintenant généralement admis que « la catalyse par contact » a lieu par contact effectif des corps réagissants avec la substance catalytique, quoique la réaction puisse être provoquée par un mécanisme autre que le choc moléculaire, par exemple par rayonnement (Mc Lewis, *Chem. Soc.*, t. **115**, 1919) ou par transport d'électrons.

Les systèmes subissant une transformation sur une surface, peuvent être limités dans leur rapidité, soit par la lenteur de la réaction chimique à la surface, soit par un changement physico-chimique antérieur ou ultérieur tel que la diffusion ou l'évaporation.

Rôle de la diffusion dans une transformation catalytique.

Les recherches de Bodenstein et de ses collaborateurs (Fink, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. **60**, p. 61; 1907) et d'autres sur les vitesses de décomposition catalytique des hydrures de métalloïdes et sur l'oxydation catalytique du SO^2 et de CO, les ont conduits à la conclusion que l'un ou l'autre des gaz réagissants ou des produits de la réaction étaient adsorbés à la surface du catalyseur, et que la vitesse de réaction dépendait, soit de la vitesse de diffusion à travers la pellicule de gaz adsorbé, soit de l'épaisseur de la pellicule de gaz adsorbé si la réaction avait lieu dans cette pellicule. En étudiant les réactions sous diverses pressions partielles, Bodenstein chercha à voir comment variait l'épaisseur de la pellicule avec la pression. Ainsi, dans le cas de Ph^3 ou de AsH^3, l'épaisseur de la pellicule fut trouvée directement proportionnelle à la pression, pour l'ammoniaque à la racine carrée de la pression, et dans le cas de SbH^3, il proposa $\delta = KP^{0,6}$. Pour l'anhydride sulfurique $\delta = K\sqrt{P}$ et pour l'oxygène $\delta = KP$.

Langmuir (*Am. chem. Soc.*, t. **37**, p. 1162; 1915) trouva, d'autre part, que les relations entre la pression et la vitesse de réaction obtenues par Bodenstein devaient encore être vraies aux pressions extrêmement basses à condition que la pellicule adsorbée soit très mince. Des mesures réelles faites dans certains cas lui montrèrent que la pellicule adsorbée n'avait qu'une épaisseur d'une molécule; en conséquence, il rejeta la théorie de la diffusion en faveur de la condensation moléculaire, la réaction et l'évaporation dans une couche monomoléculaire. Le point de vue de Langmuir est maintenant généralement admis pour les réactions gazeuses au contact avec des catalyseurs solides. Il faut cependant remarquer que la vitesse de catalyse obtenue dans des conditions apparemment idéales est très inférieure à la vitesse maximum possible calculée par la formule d'effusion de Herz Knudsen $\mu = K\frac{P}{\sqrt{MT}}$; nous reviendrons plus loin sur ce point.

Des essais ont alors été faits pour étendre cette conception à des cas plus compliqués, par exemple, à l'hydrogénation catalytique en solution ou aux opérations physico-chimiques de dissolution et de grossissement des cristaux en solution. Les expériences de Noyes et de Whitney sur les vitesses de dissolution ont conduit à la conception d'une pellicule de solution saturée autour de chaque cristal, l'épaisseur de cette pellicule pouvant varier par agitation

du liquide. En considérant la pression osmotique comme étant due à un bombardement moléculaire du corps dissous, en appliquant l'équation de Herz Knudsen à la vitesse de condensation du corps dissous sur la surface du cristal et en imaginant que l'évaporation ou la dissolution sont des phénomènes indépendants, on peut obtenir dans beaucoup de cas une concordance satisfaisante avec les résultats expérimentaux de Noyes et Whitney. Pourtant, dans d'autres cas de dissolution, on ne trouve aucune concordance, par exemple, pour la dissolution de la magnésie dans les acides.

Dans l'hydrogénation des huiles non saturées à l'aide de nickel colloïdal, ou des sels organiques non saturés en solution aqueuse à l'aide de solutions de palladium protégées par de la gomme arabique, les travaux de Paal (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 2209, 1907; t. **41**, p. 805, 1908) et de ses collaborateurs ont montré que la vitesse de réaction était quelquefois de l'ordre zéro et quelquefois du premier ordre.

Armstrong et Hilditch (*Proc. Roy. Soc.* (A), p. 96, 137; 1919) ont observé que, pour la plus grande partie du phénomène, quand ils employaient des catalyseurs actifs et des produits purs, la réaction était de l'ordre zéro.

L'interprétation de ces relations entre la vitesse et la concentration est quelque peu difficile. Paal pensait qu'il se formait d'abord un complexe par adsorption de l'hydrogène par le catalyseur, lequel réagissait ensuite sur le corps à hydrogéner. Lewis (*Chem. Soc.*, t. **117**, p. 633; 1920) suppose les étapes suivantes : hydrogène + nickel → hydrogène atomique effectif sur les molécules d'oléine de la surface + nickel chargé d'hydrogène → choc → hydrogénation. Il imagine que la formation du complexe par adsorption de l'hydrogène par le catalyseur a lieu avec une très grande vitesse, et que la vitesse de réaction dépend du nombre des chocs entre les molécules non saturées et le catalyseur hydrogéné.

Évidemment ces hypothèses conduisent à une courbe de vitesse de réaction du premier ordre. D'autre part, Hopkins, Morgan et Stewart (*Proc. Roy. Soc.* (B), p. 74, 110; 1922) trouvent que l'hypoxanthine et la xanthine sont oxydées avec la même vitesse en acide urique par le bleu de méthylène à la surface d'une oxydase existant dans le foie.

Puisqu'il faut deux fois plus d'oxygène pour l'oxydation de la première substance que pour celle de la seconde, il est évident que la vitesse d'oxydation n'est pas le facteur qui gouverne la réaction, mais que ce serait plutôt la vitesse d'évaporation ou de désorption du produit de l'oxydation sur la surface.

Puisque la vitesse d'évaporation sur une surface complètement couverte est constante, la vitesse de réaction est, par conséquent, de l'ordre zéro.

De même, si la vitesse de réaction dépend de la vitesse de l'alimentation en hydrogène du catalyseur colloïdal qui adsorbe la substance à hydrogéner, et si la pression de l'hydrogène est maintenue constante pendant la réaction, la vitesse de réaction est aussi de l'ordre zéro.

Une élude détaillée (*Trans. Farad. Soc.*, t. **19**, p. 90; **1923**.) des vitesses d'hydrogénation du cinnamate de sodium et du propiolate de sodium en présence de palladium colloïdal montre qu'en réalité tous ces facteurs interviennent. En présence de concentrations relativement élevées du catalyseur (3 0/0 de la substance à hydrogéner), la vitesse de réaction est celle d'une réaction d'ordre zéro, cependant, le coefficient de vitesse dépend de la vitesse d'arrivée de l'hydrogène, celle-ci dépendant de la surface libre liquide-gaz exposée par unité et de l'épaisseur de la couche à travers laquelle l'hydrogène doit diffuser. La vitesse d'absorption de l'hydrogène était la même pour les deux sels. Pour les faibles concentrations du catalyseur, la vitesse d'arrivée de l'hydrogène n'était pas, cependant, le facteur de limitation, puisque la vitesse d'hydrogénation était indépendante de la vitesse d'agitation au-dessus d'une valeur critique minimum, et que la vitesse d'absorption de l'hydrogène était presque deux fois plus grande pour le propiolate de phényle que pour le cinnamate, comme Hopkins l'avait remarqué (*loc. cit.*). Avec une solution fraiche de palladium, la réaction est de l'ordre zéro, mais avec des vieilles solutions, la vitesse, quoique de l'ordre zéro pour commencer, devient rapidement du premier ordre. Les réactions d'ordre zéro avec une solution fraiche sont de même presque indépendantes de la concentration du catalyseur. Evidemment, avec les solutions fraiches, le sel à hydrogéner est adsorbé ainsi que l'hydrogène avant que l'hydrogénation n'ait lieu, et si la solution est active, la concentration à la surface est pratiquement indépendante de la concentration de la masse jusqu'à ce que cette dernière ait atteint des valeurs presque négligeables (Freundlich, *Kapillarchemie*), alors, la réaction devient du premier ordre jusqu'à ce que la concentration soit tombée à zéro. D'autre part, avec de vieilles solutions, le pouvoir adsorbant do la surface est très affaibli, et la surface n'est plus saturée par le corps qui réagit, même quand la concentration dans la masse est assez élevée, la concentration à la surface est alors proportionnelle à la concentra-

tion dans la masse, c'est-à-dire que pendant la plus grande partie de l'hydrogénation, la réaction est du premier ordre. On a trouvé aussi que la solution de palladium adsorbait réellement le cinnamate et le propiolate de phényle. Ainsi dans les solutions à hydrogéner, pourvu qu'il n'y ait pas de limitation imposée par la vitesse de transport du gaz à la phase liquide, la vitesse de réaction est indépendante de la vitesse de diffusion des produits de la réaction ou des corps réagissants allant vers, ou venant du catalyseur, mais dépend au contraire de la vitesse de formation et d'évaporation du produit hydrogéné à la surface.

Influence des poisons sur les catalyseurs.

Une longue série de recherches commençant par celles de Faraday (*Experimental Researches on Electricity* (I), p. 185; 1839) ont montré que le phénomène d'empoisonnement est dû à l'adsorption sélective de quelques substances qui recouvrent ainsi la surface catalytique. Ces substances peuvent être étrangères, par exemple, les composés sulfurés dans l'hydrogène ou en partie les corps réagissants ou les produits de la réaction eux-mêmes. Ainsi il est difficile de réduire l'oxyde de carbone en méthane à basse température avec le platine comme catalyseur, car le platine retient l'oxyde de carbone très énergiquement sur sa surface. L'anhydride sulfurique, produit par oxydation de l'anhydride sulfureux, est de même très fortement adsorbé par le platine. Néanmoins, l'oxydation a lieu à une vitesse raisonnable. Evidemment le terme poison est un terme un peu relatif, et la grandeur de l'effet dépend en réalité et des vies relatives des diverses molécules qui réagissent sur la surface du catalyseur et des pressions partielles des divers constituants. Les hydrures du soufre et les métalloïdes agissent comme des poisons réels sur le platine et cela tient à ce que par adsorption, il se forme une pellicule à la surface du platine, il semble qu'alors l'hydrure soit décomposé, et que le soufre adsorbé reste dans le catalyseur. Aux basses températures, la vie de l'atome de soufre adsorbé est extrêmement longue ou la pression de dissociation du composé hypothétique Pt^4S est si faible que la concentration d'équilibre du soufre dans la phase gazeuse n'est pas appréciable. Généralement, l'adsorption diminue lorsque la température s'élève, c'est-à-dire que la vitesse d'évaporation augmente ou que la durée de la vie de la molécule sur la surface adsorbante décroît plus rapidement avec la température que la vitesse de condensation.

Des recherches expérimentales sur la vitesse d'évaporation des

couches adsorbées font encore défaut, mais il semble que c'est en général une fonction exponentielle de la température. L'empoisonnement peut être dit irréversible lorsque la température, à laquelle il faut porter le catalyseur pour empêcher le poison de recouvrir complètement sa surface lorsqu'il est présent dans le mélange gazeux à une certaine pression partielle, est si élevée que le catalyseur commence à perdre sa surface active par « sintering » ou coagulation. L'empoisonnement est réversible quand l'adsorption est relativement si faible qu'une légère élévation de température augmente de fait la surface catalytique active. De telles réactions présenteront un accroissement anormal apparent du coefficient de température. Les gaz adsorbés jouant un rôle de poison peuvent être enlevés de la surface par d'autres méthodes que le procédé normal de l'évaporation. Ils peuvent réagir avec le catalyseur et être enlevés sous forme d'un composé volatil ; ainsi l'oxygène adsorbé par le charbon ou le tungstène est enlevé à haute température par évaporation de l'oxyde de carbone et de l'oxyde de tungstène. Il est intéressant de noter à ce sujet que la combinaison à la surface diminue la force d'adhésion entre les molécules de la surface et celles du dessous. L'oxyde tungstique se volatilise de la surface du métal à 1700° abs., la molécule superficielle cédera pour effectuer sa rupture, son énergie thermique ou $34,7.10^{-14}$ ergs. La chaleur latente de vaporisation du tungstène est 153.10^{-14} ergs, et l'énergie de surface a par suite approximativement la moitié de cette valeur, c'est-à-dire, 76.10^{-14} ergs. Ainsi, par adsorption de l'oxygène, les forces de combinaison ont été tellement réduites, que l'énergie nécessaire pour enlever un atome de la surface est abaissée de 76.10^{-14} ergs à la moitié de cette valeur. Comme corollaire nécessaire, il s'ensuit que la chaleur d'adsorption de l'oxygène par le tungstène doit dépasser cette valeur, car autrement l'oxygène se dégagerait de la surface du tungstène.

Une deuxième méthode un peu plus générale pour l'enlèvement du poison consiste à faire une réaction catalytique sur la surface soit avec le poison lui-même, soit avec un des réactifs ou des produits de la réaction principale avec production d'un dérivé moins adsorbable. Ainsi HCN peut être enlevé de la surface du platine par décomposition en ses éléments, l'oxygène dans un mélange d'éthylène et d'hydrogène, par formation d'eau à la surface du nickel. L'enlèvement d'un poison par ces moyens à une surface catalytique d'un espace limité de gaz présente tous les phénomènes qui caractérisent généralement les réactions ayant une période d'induction (Rideal, *Chem. Soc.*, t. **121**, p. 304; 1922). Enfin, il

faut noter qu'un catalyseur qui a été empoisonné pour une réaction peut être actif pour une autre qui a lieu à une température un peu plus élevée, par le fait que l'adsorption du poison décroît avec l'élévation de température; c'est un phénomène qui a été fréquemment observé dans l'hydrogénation du benzène et de l'éthylène en présence de nickel.

Pour un poison relativement peu adsorbé, la vitesse de réaction varie, dans le cas le plus simple, en raison directe de la pression partielle du corps réagissant et en raison inverse de celle du poison; quelquefois cependant, la vitesse de réaction aux pressions ordinaires peut être si faible qu'elle soit inappréciable, tandis qu'en augmentant la pression du gaz réagissant, la catalyse commence, c'est en apparence un cas d'induction.

Nature des composés d'adsorption.

Langmuir, après Hardy, a admis l'hypothèse que les composés d'adsorption sont de vrais composés chimiques, en ce sens que l'union de la surface adsorbante et de la molécule gazeuse adsorbée possède des caractères chimiques. Ainsi, dans les divers cas de catalyse étudiés par Bodenstein à la lumière de l'hypothèse de Langmuir, nous trouvons que la molécule d'oxygène occupe deux unités élémentaires du réseau du quartz et l'oxyde de carbone une unité, l'anhydride sulfurique occupe deux unités sur une surface de platine, la molécule d'hydrogène deux et l'atome un. D'une manière analogue, nous trouvons que vraisemblablement les hydrures d'azote, d'arsenic et de phosphore occupent deux places. Une preuve directe est donnée par Maxted (*Chem. Soc.*, t. **115**, p. 1050; **1919**; t. **117**, p. 1780, 1501; **1920**; t. **119**, p. 225; **1921**) par la diminution du pouvoir d'adsorption du platine pour l'hydrogène par l'admission d'un poison. Un atome de soufre empoisonne quatre atomes de platine et un atome de plomb environ huit atomes de platine. De tels faits, s'ils sont confirmés, ne sont pas ainsi entièrement en désaccord avec nos théories préconçues de la valence. De même, les cas de retard produits par le charbon de bois dans diverses réactions de saponification étudiées par Kruyt et van Duin (*Rec. trav. chim.*, t. **23**, p. 249; **1921**) conduisent à la conclusion que l'adsorption par un catalyseur non polaire dans un milieu polaire consiste, dans le cas de l'adsorption d'un composé organique, dans la fixation par une portion non polaire de sa moléculaire, tout groupement polaire étant rejeté dans le solvant. Des résultats semblables ont été obtenus par

l'étude de la vitesse de réaction de l'acide dibromosuccinique sur l'iodure de potassium sur une surface de charbon de bois (*Ibid.*, t. **25**, p. 324; 1923).

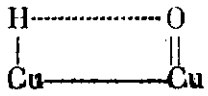
Les résultats expérimentaux provenant de l'étude de la tension superficielle exigent de même l'existence de molécules orientées à la surface gaz-liquide.

Les forces qui maintiennent les molécules chimiques adsorbées sur la surface sont sans aucun doute de nature chimique, mais la question de savoir si le composé d'adsorption est un vrai composé chimique dans le sens qu'il ne diffère d'un composé chimique ordinaire que par le fait qu'une des extrémités de la molécule se termine dans un solide, est toujours non résolue. En fait, il y a de plus en plus de preuves que tel n'est pas le cas, et il semble que l'on puisse faire varier la force d'union entre la molécule adsorbée et l'adsorbant par des moyens convenables. D'ailleurs cette force d'union ne varie pas d'une façon continue d'une valeur faible à une valeur élevée, mais la variation semble avoir lieu par quanta, car la force d'union apparente mesurée par l'énergie nécessaire pour la séparation, varie par sauts. Trois facteurs au moins modifient la force d'union qui maintient le composé d'adsorption. Dans le cas d'une modification de la température à laquelle l'adsorption a lieu, la force d'union ne semble généralement pas modifiée quand l'énergie thermique de la molécule vibrante adsorbée peut augmenter. D'autre part, la force d'union de l'oxygène et du carbone augmente avec la température; ainsi, aux basses températures, comme l'a montré Dewar, l'oxygène peut être adsorbé d'une manière réversible. Entre 0° et 150° C., l'oxygène adsorbé a des propriétés catalytiques car il peut produire l'oxydation de diverses substances telles que l'alcool éthylique et l'acide oxalique, tandis qu'à haute température l'union entre l'oxygène et le carbone est plus forte que celle entre l'atome de carbone et le restant de l'adsorbant, et il se forme des oxydes de carbone.

S'il y a une altération marquée dans le réseau d'une substance quand elle subit une combinaison chimique, le critérium entre un composé chimique et un composé d'adsorption est trouvé. Afin de concilier la conception de la règle des phases pour la dissociation du carbonate de calcium en chaux et en anhydride carbonique il est nécessaire, comme Langmuir (*loc. cit.*) l'a trouvé, de supposer une différence dans les propriétés du composé $CaCO^3$, et du composé d'adsorption $CaOCO^2$.

Une troisième méthode de distinction serait encore utilisable si l'on trouvait le moyen de modifier la force d'union entre la molé-

cule et l'adsorbant par la juxtaposition d'une troisième substance. Taylor (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. **43**, p. 2179; 1922) a montré que l'oxyde de cuivre est réduit plus rapidement par l'hydrogène quand la molécule voisine est un atome de cuivre et non une molécule d'oxyde de cuivre :



Dans ce cas, l'action du cuivre, catalysant la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, peut être interprétée en supposant, soit que la juxtaposition d'un atome de cuivre diminue la force entre le cuivre et l'oxygène, soit qu'il serve de point d'appui à l'hydrogène. La réaction de surface entre l'hydrogène et le soufre dans la formation d'hydrogène sulfuré est catalysée par l'addition d'oxygène, et la vitesse de la réaction de surface est maximum quand l'oxygène et l'hydrogène recouvrent également la surface. Il est difficile de ne pas conclure que la formation d'hydrogène sulfuré par union du soufre et de l'hydrogène est facilitée par l'adsorption d'une molécule d'oxygène sur un atome de soufre voisin par une espèce de polarité induite.

Un troisième exemple d'une telle réaction par contact peut être cité dans la combustion de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone à la surface du cuivre et de mélanges de cuivre et de palladium. Quoique le palladium brûle de préférence l'hydrogène, on obtient cependant par addition de petites quantités de palladium au cuivre une augmentation considérable du rapport d'oxyde de carbone à l'hydrogène brûlé à la surface du catalyseur, le palladium accélérant la combustion de l'oxyde de carbone à la surface du cuivre.

Action accélératrice.

Les nombreux exemples d'action accélératrice (Committee or Contact Catalysis, 2nd et 3rd Reports ; Palmer, *Proc. Roy. Soc.* (A), t. **101**, p. 183, 1922) dans lesquels l'addition d'un catalyseur auxiliaire augmente l'activité catalytique de la masse, montrent que le phénomène a une existence objective réelle et nécessite ainsi une explication. Jusqu'à présent, il n'y a encore aucune explication complète, mais un certain nombre d'hypothèses ont été proposées qui ont encore besoin de développement.

On a, par exemple, considéré comme possible d'expliquer l'action accélératrice en admettant que lorsque les deux corps qui réagissent sont adsorbés, l'accélérateur amène le rapport stœchio-

métrique des gaz adsorbés à l'optimum pour l'action catalytique.

Autant qu'il est possible d'augmenter la vitesse de décomposition moléculaire d'une espèce simple de molécule sur les surfaces solides, l'interprétation n'est évidemment pas d'une application générale.

Une deuxième hypothèse est que l'accélérateur, par exemple le carbonate de sodium dans l'hydrogénation du phénol à la surface du nickel, ou l'alcali dans la formation de l'ammoniac à la surface du fer, enlève un poison par adsorption ou par combinaison chimique ayant lieu pendant la réaction.

Un tel enlèvement ne peut pas être continu, c'est-à-dire que le promoteur fonctionne comme un réactif ou un accepteur dans une réaction chimique couplée, et n'est pas ainsi strictement un accélérateur dans le sens ordinaire du mot.

Dans beaucoup de cas, il semble probable que l'accélérateur ne fasse rien de plus que d'accroître la surface active du catalyseur par peptisation ou par répartition du précipité formé durant la préparation du catalyseur (Armstrong et Hilditch, *Proc. Roy. Soc.* (B), t. 102, p. 28, 1922). Le problème est plus compliqué par le fait que beaucoup de substances abaissent d'une façon appréciable la tension superficielle du produit, par exemple, le thorium dans le tungstène, d'où il résulte que la concentration superficielle du catalyseur est notablement différente de celle de la masse.

Cependant, une autre théorie est basée sur l'hypothèse que la radiation est source de l'activité chimique sur une substance solide.

Rôle de la radiation en catalyse.

Si on considère la vitesse catalytique de décomposition d'une substance, comme l'alcool éthylique à la surface du cuivre, l'intensité de bombardement de la surface du cuivre par les molécules est donnée par l'équation de Herz Knudsen :

$$\mu = K \frac{P}{\sqrt{MT}}$$

Langmuir a montré que le coefficient de réflexion était voisin de l'unité pour la majorité des substances ; ainsi les molécules restent attachées pendant une période qui est la vie moyenne de la molécule sur la surface, puis elles s'évaporent sans se transformer ou elles subissent une décomposition, avec évaporation ultérieure des produits de la réaction. Le rapport des molécules s'évaporant sans se transformer à celles subissant une décomposi-

tion est extrêmement élevé (*Proc. Roy. Soc.* (A), t. **99**, p. **155**; **1921**). On trouve de même des rendements aussi faibles dans la combinaison de l'oxygène et de l'oxyde de carbone en présence de platine (Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, t. **16**, p. **653**; **1922**).

L'existence de molécules actives et de molécules inactives sur la surface du catalyseur est ainsi à beaucoup d'égards semblable à l'existence des molécules actives et inactives dont Arrhénius avait imaginé la présence dans les solutions homogènes. Trautz (*Zeit. phys. Ch.*, t. **76**, p. **129**, **1911**) a le premier suggéré l'idée que l'énergie d'activation pouvait être fournie par une radiation. Cette idée a été développée surtout par Mc Lewis (*Journ. chem. Soc.*, 1917-1919) et par J. Perrin (*Ann. de Phys.*, p. 1-108; 1919 et *Trans. Farad. Soc.*, t. **17**, p. **547**; **1922**). Les arguments contre l'hypothèse admettant que les radiations dans leur forme la plus simple sont l'unique facteur dans une transformation chimique, c'est-à-dire l'absence d'une bande d'absorption dans la région où elle devrait exister si on calcule la fréquence active d'après l'observation du coefficient de température et le manque d'énergie suffisante de radiation de la longueur d'onde particulière dans certains cas (par exemple : décomposition de PH^3) et dans d'autres cas l'absence de tout phénomène catalytique quand les corps qui doivent réagir sont exposés à cette radiation particulière (par exemple : l'inversion du saccharose), ont été très bien résumés par Lindemann, Langmuir et d'autres (*loc. cit.*).

Si nous considérons l'état d'une couche monomoléculaire de molécules adsorbées sur la surface d'un solide, nous pouvons imaginer que les molécules vibrent perpendiculairement à la surface du solide. En fournissant une petite quantité d'énergie, les molécules superficielles peuvent être mises en état d'agitation et par des mesures de conductivité thermique, on peut calculer le temps Maxwellien de repos moléculaire ou la *sensibilité* moléculaire de Perrin (Langmuir, *Phys. Rev.*, t. **8**, p. **171**; **1916**). Pour les métaux, cette période est presque identique à la fréquence de l'ultra-violet naturel pour les métaux et à la fréquence de l'infrarouge pour les non-métaux. De même, en fournissant plus d'énergie à la couche superficielle, quelques molécules s'évaporent. A la température critique, toutes les molécules s'évaporent, et à cette température, la longeur d'onde d'énergie maximum calculée par l'équation de Wien est identique à celle calculée d'après la chaleur latente. Si la couche superficielle est formée par une autre substance, les mêmes conditions sont vraies. Ainsi, dans le cas de l'hydrogène sur la surface des métaux, il est possible, d'après des

mesures de surtension, de calculer les fréquences de vibration infra-rouge naturelle de l'atome du métal support ainsi que les fréquences de la vibration caractéristique de la molécule d'hydrogène. Ainsi, pour tout réactif adsorbé sur la surface du catalyseur, il semble probable que la force d'union ou le degré de polarisation entre le réactif et le catalyseur varie par quanta, c'est-à-dire qu'il y a une série de fréquences d'oscillation du réactif sur le catalyseur qui correspondent à différents degrés d'activation, la plus faible énergie pour l'adsorption, la plus grande pour l'action chimique, variant par sauts pour les divers réactifs chimiques, et une autre série pour l'évaporation du réactif non modifié. L'énergie interne de la surface ou des molécules adsorbées varie par quanta pour tous ces réactifs et l'énergie nécessaire à l'activation peut être apportée par une radiation comme dans l'effet photo-électrique ou par une radiation corpusculaire comme dans la coloration des minéraux par le bombardement électronique, mais les vibrations des molécules superficielles sont lentes et le plus souvent elles sont produites par une agitation moléculaire thermique et la distribution sur la surface des molécules possédant différentes quantités d'énergie est conforme à la répartition de Maxwell en considérant la surface comme une section dans un gaz. Il est possible que lorsque l'énergie vibratoire dépasse la valeur du quantum critique, l'énergie externe devienne interne et produise une activation moléculaire.

D'après cette hypothèse (voir Todd et Owen, *Phil. Mag.*, t. **224**, p. 37; 1919; Lindemann, *Trans. Farad. Soc.*, t. **17**, p. 599; 1922) les véritables réactions photochimiques ne sont pas explicables, mais, en supposant que dans toute réaction chimique ou physique, 2 processus ont lieu normalement : une réaction photochimique dont la vitesse dépend de la densité de la réaction et du coefficient d'absorption du réactif, et une réaction thermochimique dans laquelle l'activation est produite par une transformation d'énergie externe ou énergie interne quantifiée quand l'énergie interne dépasse la valeur du quantum critique, on a ainsi un tableau complet pour toutes les réactions chimiques.

L'objection principale à cette hypothèse est le fait que le nombre de molécules activées produites par choc devrait dépendre de la densité du gaz, c'est-à-dire que les vraies réactions monomoléculaires n'existeraient pas. Lindemann a indiqué un moyen d'éviter cette difficulté en supposant que les molécules actives réagissent seulement un certain temps après le moment de l'activation et que cet intervalle de temps est supérieur à l'intervalle de

temps nécessaire pour rétablir l'équilibre Maxwellien dans le gaz. De cette façon, la fraction de molécules actives sera toujours proportionnelle à $e^{-\frac{E}{kT}}$.

En opposition avec cette hypothèse, si on suppose que seules les molécules possédant certaines orbites quantifiées définies réagissent, la vitesse d'une réaction monomoléculaire est donnée par :

$$K = \frac{P_m}{P_n} e^{-\frac{(E_m - E_n)}{RT}} \left(\frac{\nu^1}{1 - e^{-\frac{h\nu^1}{kT}}} \right)$$

où Pm, Pn sont les probabilités *a priori* pour qu'une molécule possède une orbite m ou une orbite normale.

ν^1 se rapporte à l'activation du produit de la réaction.

Si $\frac{h\nu_1}{kT}$ est grand, l'équation se réduit à :

$$K = \frac{P_m}{P_n} \nu^1 e^{-\frac{(E_m - E_n)}{RT}}$$

L'équation de Dushman (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. **43**, p. 347; 1921) et Rideal (*Phil. Mag.*, t. **40**, p. 462; 1920) se réduit à cette forme quand $Pm = Pn$. Pour des petites valeurs de $h\nu_1$ cette équation se réduit à celle de Herzfeld :

$$K = \frac{P_m}{P_n} \frac{RT}{h} e^{-\frac{(E_m - E_n)}{RT}} = \frac{P_m}{P_n} 2,69 \times 10^{10} T e^{-\frac{(E_m - E_n)}{RT}}$$

Ainsi pour des valeurs élevées de ν, la durée d'existence d'une molécule active est $\frac{1}{\nu}$ et cette durée, pour la lumière ultra-violette, est plus de 1000 fois plus courte que la période Maxwellienne de repos moléculaire dans un gaz.

Si on suppose que la molécule réagit quand son énergie électronique interne de rotation atteint la valeur du quantum, cette difficulté peut être évitée de la manière suivante. Nous pouvons imaginer que si la molécule est frappée par une autre molécule de façon qu'un quantum disparaisse de l'énergie de choc et se transforme en énergie interne sous la forme d'une impulsion sur un électron particulier, l'électron commencera à vibrer. Pour que l'électron qui vibre fournisse un quantum d'énergie à l'atome, c'est-à-dire rende l'atome capable de réagir, l'énergie d'impulsion doit être transformée en énergie d'oscillation. Si l'électron oscille harmoniquement, l'énergie transformée pendant chaque oscillation est $\frac{16\pi 4 \nu^3 E^3 a^3}{3C^3}$ (Campbell, *Modern Electrical Theory*, p. 280,

C. U. P., 1913) et la quantité totale d'énergie qui doit être transformée est $1/2\, m 4\pi^2 \nu^2 a^2$, c'est-à-dire que la fraction transformée par période $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ est $\frac{8\pi^2 E^2}{3C^3 m}\nu$ ou, en prenant les valeurs acceptées de m, C et e, cette fraction est $2{,}5.10^{-22}\nu$.

De là, le temps nécessaire τ pour la transformation de l'énergie de choc en énergie d'activation de la molécule est $\frac{1}{2{,}5 \times 10^{-22}\nu^2}$, valeur obtenue par Lewis (*Phil. Mag.*, p. 26; 1920) par un raisonnement un peu différent. Pour la raie D du sodium pour laquelle $\lambda = 589\,\mu\mu$, $\tau = 1{,}54.10^{-8}$ secondes, pour $\lambda = 1175\,\mu\mu$ dans l'infra rouge, $\tau = 6{,}16.10^{-8}$ secondes, et pour $\lambda = 289\,\mu\mu$ dans l'ultra-violet $\tau = 3{,}8 \times 10^{-9}$ secondes. La période moyenne de choc moléculaire dans un gaz dans les conditions normales est d'environ $1{,}5.10^{-10}$ secondes, elle est à peu près égale à la période de repos moléculaire ; nous obtenons ainsi les conditions dans lesquelles la distribution Maxwellienne est toujours obtenue, quoique les molécules acquérant de l'énergie interne par choc, subissent une transformation active relativement lente.

La transformation générale peut être ainsi représentée :

$$\text{Molécules inactives} \rightarrow \overset{A}{\text{molécules activées par choc}} \rightarrow$$

$$\overset{B}{\text{molécules actives}} \rightarrow \overset{C}{\text{molécules réagissantes}}$$

$$N \rightarrow Ne^{-\frac{E}{RT}} \rightarrow Ne^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$$

$$\text{Vitesse de transformation par molécule} = \frac{1}{2{,}5.10^{-22}\nu^2}$$

$$\text{Vitesse de réaction } 2{,}5.10^{-22}\nu^2 e^{-\frac{Q}{RT}} = \nu e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$$

Pour que la vitesse de réaction observée $\nu e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$ soit obtenue, il faut que la réaction A $\rightarrow$ B ait lieu à la même vitesse ou que :

$$2{,}5.10^{-22}\nu^2 e^{-\frac{Q}{RT}} = \nu e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$$

ou

$$\log 2{,}5.10^{-22}\nu - Q = -Nh\nu$$

Par conséquent Q doit toujours être un peu plus petit que $Nh\nu$.

Avec ces données, il est possible de calculer les pressions auxquelles une réaction monomoléculaire cesse d'être indépendante de la pression du gaz.

De la relation $2{,}5.10^{-22}\nu^2 = \frac{RTN}{\gamma}$ où γ est la viscosité du gaz,

ν la fréquence d'activation de la molécule, on déduit que pour $N = 2{,}67.10^{19}$ et λ pour l'air $= 0{,}000172$, que pour $\nu = 1{,}5.10^{15}$ ou pour une longueur d'onde $\lambda = 200\ \mu\mu$ une réaction monomoléculaire ne peut pas avoir lieu dans l'air dans les conditions normales. De même dans le cas de la décomposition de PH^3 à 819° abs., on trouve que $\nu = 8.10^{14}$. En prenant pour ce gaz $\gamma = 0{,}000100$, on trouve $N = 14{,}5.10^{16}$. Pour PH^3 sous 760^{mm} et à 819° abs., $N_0 = 8{,}4.10^{18}$. Ainsi la pression à laquelle la décomposition de PH^3 cesse d'être monomoléculaire est $\frac{14{,}5.10^{16}}{8{,}4.10^{18}}$ d'une atmosphère ou $12^{mm}{,}9$.

En étendant ces conceptions au cas des réactions hétérogènes, nous trouvons que l'adsorption a d'abord lieu sur la surface du catalyseur avec une énergie d'évolution $H_A = Nh[\nu C_A - (\nu_C + \nu_A)]$, expression dans laquelle le deuxième terme est très petit. La molécule (A) adsorbée acquiert maintenant de l'énergie vibrante soit par adsorption d'énergie radiante, soit par choc cinétique, ce dernier cas étant le plus fréquent pour les réactions à basse température. Quand cette valeur dépasse $H_A = Nh\nu^3$, la molécule peut s'évaporer ou elle peut acquérir l'énergie $Nh\nu^4$.

$$CA \rightarrow CB + CD - Q$$

ou CA représente le composé adsorbé et Q la chaleur de dissociation superficielle.

$$Q = Nh(\nu_{CB} + \nu_{CD} - \nu_{CA}) = Nh\nu_4$$

Les produits absorbés B, D de la réaction s'évaporent alors en acquérant une énergie égale à $H_B + H_D$, où $H_B = Nh(\nu_C + \nu_B - \nu_{CB})$ et $H_D = Nh(\nu_C + \nu_D - \nu_{CD})$.

Ainsi la quantité totale d'énergie nécessaire pour la transformation catalytique est $Q + H_B + H_D - H_A$ ou $Nh(\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D)$, cette énergie étant finalement égale à $Nh\nu$, valeur pour la réaction non catalysée.

Le catalyseur permet ainsi l'utilisation de petits quanta successifs qui, s'ils sont fournis par radiation ou par choc moléculaire, le sont à une vitesse plus grande que les grands quanta isolés nécessaires pour produire la même réaction dans la phase gazeuse homogène.

Rayonnement électronique dans la catalyse superficielle.

Les recherches de Haber et Richardson sur l'action des métaux alcalins sur les gaz corrosifs et celles de Langmuir sur l'émission

thermoionique des filaments de tungstène et de platine montrent que, en toute probabilité, on doit trouver un rapport entre l'activité catalytique d'un catalyseur hétérogène et le pouvoir d'émission thermoionique de la même substance à plus haute température. On a déjà établi que les poisons qui agissent sur l'activité catalytique, exercent un effet semblable sur l'émission thermoionique.

Il a déjà été montré que la force d'union dans un composé d'adsorption peut différer de celle d'un véritable composé chimique et qu'il semble évident dans quelques cas que la force d'union varie par quanta. En adoptant la nomenclature de l'électrovalence et de la covalence de Langmuir pour les deux types d'union chimique, nous sommes dans le cas de composés d'adsorption en présence des unions de covalence, semblables à certains égards aux composés de coordination, un électron étant toujours fourni par le catalyseur. Ainsi dans le cas de l'union du carbone et de l'oxygène les orbites les plus stables des électrons covalents sont celles existant dans le composé CO, mais il existe évidemment deux autres orbites possibles mais moins stables correspondant à l'oxygène adsorbé et à l'oxygène activé catalytiquement. Le passage des électrons covalents des orbites les moins stables aux orbites les plus stables a lieu nécessairement par quanta, donnant lieu ainsi aux relations de quanta notées dans les réactions, sans aucune hypothèse de radiation.

Dans les réactions gazeuses homogènes, Franck et Buch Anderson ont trouvé des cas dans lesquels l'énergie d'activation pour un réactif peut être fournie par une radiation corpusculaire, l'énergie recue par la molécule à activer étant fournie par la perte d'énergie cinétique d'un électron en mouvement d'après les équations d'Einstein.

Il est possible que la méthode puisse être étendue aux systèmes hétérogènes, dans lesquels les corps adsorbés seraient amenés à réagir par bombardement de la surface par des électrons. Puisque d'après l'hypothèse développée ci-dessus, les corps adsorbés sont déjà partiellement activés, la quantité d'énergie à fournir par le bombardement d'électrons sera moindre que la quantité d'énergie nécessaire pour produire la combinaison dans la phase gazeuse.

De telles recherches ne semblent pas en dehors des possibilités expérimentales.

QUELQUES NOUVEAUX ASPECTS
DE LA TAUTOMÉRIE

Par MM. Jocelyn Field THORPE
et Christopher Kelk INGOLD.

Conférence faite à Cambridge le 19 juin 1923
devant l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée,

Par M. J. F. THORPE
Professeur à l'Imperial Collège of Science and Technologie, de Londres.

Introduction. Le terme : « Tautomérie ».

On a l'habitude, lorsqu'on étudie l'histoire de la conception de tautomérie, de citer d'abord les deux mémoires bien connus de Conrad Laar, puis les recherches de Butlerow sur les isodibutylènes isomères ou celles de Baeyer sur la chimie de l'isatine et de l'indoxyle. Il n'y a pas de doute, cependant, que les traces des idées actuelles sur la tautomérie se trouvent dans des mémoires plus anciens, et surtout dans la conception dynamique du noyau benzénique de Kékulé, où l'on trouve dans son aspect le plus frappant le type de phénomène qui a été dans ces dernières années généralisé sous le nom de tautomérie intra-annulaire.

En fait, la tautomérie en général comporte deux variétés : celle qui est indépendante du déplacement d'un atome d'hydrogène (ou d'aucun autre atome ou groupement), et celle qui dépend du déplacement d'un atome d'hydrogène. Il est probable qu'il existe des cas de tautomérie qui dépendent du déplacement d'autres atomes que celui d'hydrogène, mais des exemples certains de ces cas-là sont rares, et jusqu'ici les recherches à ce sujet sont insuffisantes pour pouvoir généraliser les faits.

La tautomérie est un phénomène caractérisé par l'établissement d'un équilibre résultant de l'interconversion réversible d'isomères.

La classification de la tautomérie, donnée ci-dessus, dépend, par conséquent, de la nature des isomères, ceux-ci étant soit des isomères de valence, différant seulement par le mode de connexion des diverses parties du squelette nucléaire, l'hydrogène et les autres atomes étant orientés semblablement dans les deux individus; soit des isomères de structure dans le sens ordinaire, différant l'un de l'autre par quelque détail tel que la position d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Pour ce qui concerne l'étude expérimentale de la tautomérie, il y a deux facteurs de condition : la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint aux températures les plus accessibles et la nature de l'équilibre. Naturellement les cas de tautomérie dans lesquels l'équilibre est atteint avec une lenteur modérée à la température ordinaire, la disproportion entre les deux isomères n'étant pas trop grande lorsque l'équilibre est établi, sont ceux qui sont le plus facilement accessibles à l'expérience. Tels sont par exemple les cas de l'α- et du β-glucose, du thiocyanate d'ammonium et de la thiourée.

Dans certains cas cependant, l'équilibre est atteint si rapidement à l'état liquide à toutes températures convenables, que la séparation des individus distincts devient impossible ; tout phénomène tel que la cristallisation, la volatilisation, la diffusion fractionnée ou l'adsorption, que l'on pourrait utiliser pour obtenir une séparation des isomères, modifie en même temps l'équilibre ; le rétablissement de celui-ci détermine le progrès de la transformation isomérique dans un sens et la séparation d'un seul individu. Ceci semble être le cas dans tous les exemples de tautomérie où il n'y a pas de déplacement d'atome d'hydrogène, et dans certains autres où ce déplacement a lieu, et c'est pourquoi on n'a jusqu'ici isolé qu'un benzène, qu'un acide phtalique et qu'un acide cyanhydrique à l'état cristallisé.

D'autre part, il y a des substances tautomères dont l'interconversion a lieu si lentement à la température ordinaire que le changement se produisant pendant la vie d'un chercheur est trop faible pour être décelé par les méthodes dont on dispose. Dans de tels cas, parmi lesquels se place l'interconversion de nombreux acides non-saturés α.β et β.γ étudiés par Fittig, ainsi que quelques-uns des exemples discutés ici à un autre propos, l'élévation de la température ou l'addition d'un catalyseur (généralement des ions H^+ ou OH^-) accélèrent suffisamment la transformation pour la rendre accessible à l'expérience ; et alors, nous devons conclure que le phénomène rendu accessible à l'observation ne diffère pas des

changements tautomères, qui sans élévation de température et sans addition de catalyseur ont lieu avec une vitesse modérée ou même quelquefois très grande, puisque la température et la catalyse sont les facteurs principaux qui déterminent la vitesse de toutes les réactions chimiques.

La troisième série de cas extrêmes comprend ceux dans lesquels l'équilibre favorise surtout une des formes. Il arrive alors quelquefois que l'on ne peut rechercher la réversibilité du changement que par des méthodes indirectes, et que, même, on ne la trouve pas. La transformation de l'alcool vinylique en acétaldéhyde est un de ces cas. On peut se demander si toutes les transformations tautomères ne sont pas réversibles au moins jusqu'à un certain point, mais la preuve de l'existence de l'état tautomèré implique nécessairement la preuve (qui cependant a quelquefois besoin d'être apportée par accumulation de témoignages) de la réversibilité de la réaction.

Ce bref examen du champ auquel, dans notre opinion, s'applique le terme « tautomérie » est nécessaire pour que soient comprises les idées qui ont guidé les recherches faites sur ce sujet à l'Imperial College of Science durant les trois dernières années. Brièvement, l'idée directrice est que tous les cas particuliers : ceux dans dans lesquels la réaction est trop rapide pour permettre la séparation des individus, ceux qui sont trop lents pour être terminés dans une période de vie habituelle sans adjonction d'un catalyseur ou une élévation de température, ou ceux dans lesquels l'équilibre favorise tellement un des isomères que des méthodes indirectes sont nécessaires pour montrer la réversibilité, tous ces cas ne sont « particuliers » qu'autant que le phénomène qu'ils illustrent est en rapport avec les possibilités humaines ou expérimentales. Les grandeurs qui ne peuvent pas être mesurées ne sont pas moins importantes au point de vue philosophique que celles qui peuvent l'être, et c'est pourquoi nous nous proposons dans cette communication et dans celles qui suivront de baser notre classification des phénomènes uniquement sur le type de réaction, et non sur les grandeurs d'après leur possibilité actuelle ou future de mesure. Ainsi nous avons supprimé de notre vocabulaire tous les préfixes apologétiques tels que « pseudo » et « virtuel » et employé le mot « tautomérie » pour désigner de la façon la plus générale tous les cas dans lesquels les actions équilibrées se présentent par interconversion d'isomères.

I. — Tautomérie entraînant le déplacement d'un atome d'hydrogène.

La tautomérie par déplacement d'un atome d'hydrogène peut être divisée d'abord en deux parties, d'après les idées de Laar, suivant que le système à étudier est un système « dyade » ou un système « triade ».

Systèmes dyades. — La tautomérie dyade est caractérisée par la migration de l'hydrogène d'un atome à un autre immédiatement voisin. Des exemples de tautomérie dyade sont extrêmement rares, et vraiment, le seul cas qui ait été étudié en détail est celui de l'acide cyanhydrique, bien qu'il soit probable qu'un certain nombre d'autres exemples seront trouvés d'ici peu.

On sait que la structure de l'acide cyanhydrique est depuis longtemps un sujet de controverse, et la raison en est sans aucun doute que cet acide présente le type de structure ambiguë, qui depuis les recherches classiques de Baeyer sur l'isatine et l'indoxyle, a toujours été regardée par les chimistes les plus éminents comme une indication, sinon comme une preuve, de l'existence d'une transformation réversible. Ainsi l'acide cyanhydrique s'hydrolyse comme un nitrile (Wade, *Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 1596), mais il se méthyle (avec le diazométhane) comme un isonitrile (Peronater et Palazzo, *Gazzetta*, 1908, t. **38**, (I), p. 76) ; son indice de réfraction indique qu'il a la formule d'un nitrile (Brühl, *Zeit. physik. Ch.*, t. **16**, p. 512; Meyer et Hopff, *D. ch. G.*, t. **54**, p. 1709), mais sa chaleur de combustion correspond à la formule d'un isonitrile (Lemoult, *C. R.*, **1906**, t. **143**, p. 902). C'est uniquement de faits tels que ceux-ci que l'on est obligé de conclure que l'acide cyanhydrique n'est ni complètement un nitrile, ni complètement un isonitrile mais bien un mélange à équilibre mobile de ces isomères.

Malgré l'impuissance des méthodes employées jusqu'ici pour déceler l'existence d'un équilibre, cette existence est clairement démontrée par les résultats mutuellement contradictoires auxquels ces méthodes ont conduit. Tous les faits, toutefois, montrent que la transformation est extrêmement rapide, et la raison pour laquelle ce sujet est resté jusqu'à très récemment non éclairci est sans aucun doute que la rapidité de la transformation est telle que les méthodes chimiques et physiques, qui ont été employées avec succès dans l'étude des systèmes triades et d'autres moins mobiles, sont impuissantes.

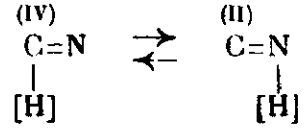
Très récemment, cependant, des expériences ont été faites dans notre laboratoire par Mlle E. H. Usherwood, qui a appliqué avec beaucoup de succès à l'étude de ce problème une méthode tout à fait nouvelle (*Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1604).

C'est une méthode thermodynamique basée sur l'augmentation apparente de la chaleur spécifique provenant de l'absorption de chaleur qui accompagne le changement d'équilibre, conséquence d'une élévation de température ; par ce moyen on a vu qu'il était possible (*a*) d'obtenir une mesure approximative de l'équilibre si le constituant le moins abondant est présent dans une proportion supérieure à 1 0/0 ; (*b*) si tel n'est pas le cas, de découvrir l'équilibre en distinguant entre HCN contenant une trace de HNC, et *vice versa*.

Les expériences conduisent en définitive à la conclusion que l'acide cyanhydrique gazeux est un mélange consistant principalement en HCN (formonitrile) en équilibre avec une petite quantité, probablement seulement quelques dixièmes 0/0 de la forme isomère HNC (carbylamine).

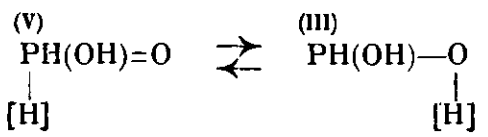
Ces expériences sont d'un grand intérêt car elles démontrent la réalité du type dyade de transformation isomérique réversible dont l'existence avait été seulement supposée auparavant, et il est intéressant de noter les raisons qui permettent de croire à un certain degré de généralité de ce phénomène.

En premier lieu, il faut noter que toute transformation dyade doit nécessairement être accompagnée par un changement de deux unités dans la valence d'un des atomes auquel l'hydrogène peut s'attacher. Ainsi dans la transformation du formonitrile en carbylamine, la valence du carbone tombe de 4 à 2 :



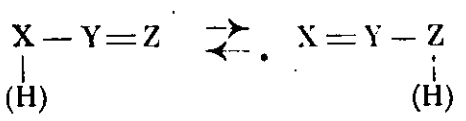
Or les éléments de la cinquième colonne de la table périodique sont particulièrement remarquables pour la capacité de mettre en jeu des valences différant de deux unités, et c'est pourquoi on doit chercher d'autres exemples de tautomérie dyade dans les acides et bases de l'azote et du phosphore. A. D. Mitchell a récemment montré (*Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 629) que les solutions d'acide hypophosphoreux contiennent deux formes en équilibre l'une avec l'autre; ce fait a, par conséquent, une grande portée. Un des isomères est présent en grand excès, et il est certain qu'il a la formule de gauche de l'équation donnée plus bas ; dans

ce composé le phosphore est pentavalent. L'isomère qui existe seulement en petite quantité a probablement la structure représentée par la formule de droite; dans ce composé le phosphore est trivalent et c'est par l'intermédiaire de cette forme que l'oxydation a lieu, le phosphore passant à l'état pentavalent. La réaction réversible est, par conséquent, du type dyade et précisément analogue à celle de l'acide cyanhydrique :



En accord avec cette manière de voir, on a trouvé que les dérivés alcoylés de la première forme, qui sont stables, par suite du remplacement de l'atome d'hydrogène mobile, ne sont pas oxydables, tandis que les dérivés alcoylés de la deuxième forme ou ceux capables de se transformer en la deuxième forme sont facilement oxydables, de même que les cyanures alcoylés ne donnent pas de réactions d'addition et d'oxydation tandis que les isocyanures alcoylés contenant un atome de carbone bivalent en donnent.

Systèmes triades. — Parmi les systèmes tautomères triades ayant la formule générale :



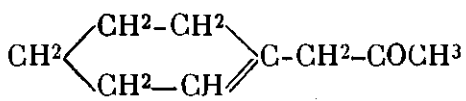
sont compris la plupart des types les plus complètement étudiés. En ne s'occupant que des éléments carbone, azote et oxygène, il n'y a pas moins de douze systèmes du type général formulé ci-dessus :

(1)	C-C-C.....	Système à 3 carbones
(2)	N-N-N	Système diazoamino
(3)	C-C-N.....	Système imino
(4)	C-C-O.....	Système céto-énolique
(5)	N-C-N	Système amidine
(6)	N-C-O.....	Système amido
(7)	O-C-O.....	Système acide carboxylique
(8)	C-N-C.....	Système méthylène-méthylamine
(9)	C-N-N	Système hydrazone-azo
(10)	C-N-O.....	Système nitroso-oximino
(11)	N-N-O	Système nitrosamine-diazohydrate
(12)	O-N-O	Système acide nitronique

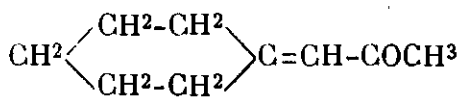
Il n'est pas possible d'entrer ici dans toutes les variations du

phénomène général; ce n'est pas utile pour les points qui sont bien connus et pour lesquels, on trouvera ailleurs d'excellentes explications, mais il est nécessaire d'insister sur certaines idées qui se sont dégagées du travail de recherche entrepris dans nos laboratoires.

a) *Le système à trois carbones.* — L'équilibre des mélanges d'acides non saturés α.β et β.γ, que Fitting a obtenus en traitant l'un ou l'autre des individus par une solution aqueuse de soude caustique à 10 0/0 est une preuve que les substances qu'il étudiait étaient en toute probabilité tautomères dans les conditions expérimentales où il se plaçait. Birch, Kon et Norris (*Chem. Soc.*, **1923**, t. **123**, p. **1361**), ont montré que les formes α.β et β.γ (*a*) et (*b*) :



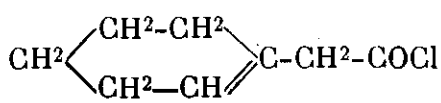
(*a*)



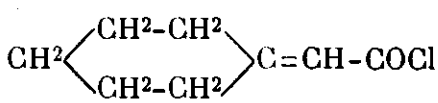
(*b*)

sont réellement tautomères dans les conditions normales, le mélange à l'équilibre contenant une très grande proportion de la forme (*a*).

La preuve de cela est fournie par la méthode de préparation et par certaines réactions bien définies du mélange à l'équilibre. Par exemple, le même mélange équilibré est obtenu quand on traite l'un ou l'autre des chlorures d'acide (*c*) ou (*d*) par de l'iodure de zinc-méthyle :

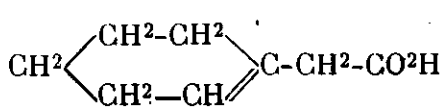


(*c*)

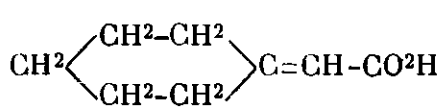


(*d*)

les structures des deux chlorures étant fixées par leur formation à partir de deux acides cristallisés (*e*) et (*f*) et leur retransformation en ces acides :



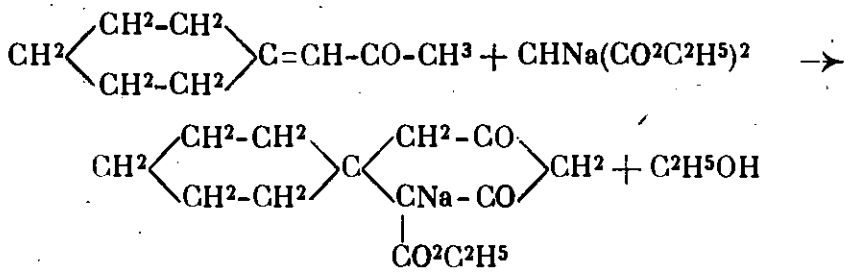
(*e*)



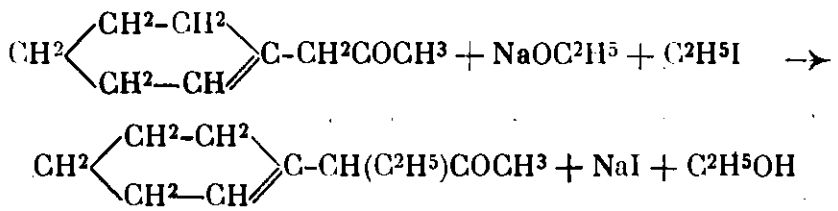
(*f*)

Expérimentalement, le caractère tautomère de ces deux composés est montré par deux réactions, car le mélange en équilibre peut donner ce qu'on peut appeler une réaction extra-cyclique

dans laquelle seulement un individu (*b*) réagit ainsi :



ou une réaction intra-cyclique à laquelle seul l'autre individu (*a*) prend part :

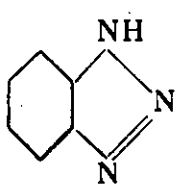


Comme le rendement du produit de condensation est supérieur à 80 0/0 dans le premier exemple, et supérieur à 30 0/0 dans le deuxième, il est clair qu'une transformation tautomère a dû se produire.

b) *L'effet des groupements voisins sur la mobilité des systèmes triades.* — Des séries d'expériences comparatives ont été récemment commencées (Cf. Ingold et Piggott, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2381) sur les quatre systèmes (1), (3), (5) et (8) pour déterminer l'influence des groupements terminant les systèmes sur leur mobilité. Trois types de groupements terminaux ont été comparés, le groupement carboxyle, le groupement phényle et le groupement *o*-phénylène.

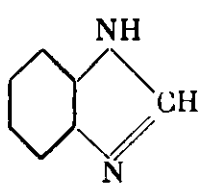
Le travail n'est pas encore complètement terminé, mais le tableau suivant résume le travail au point où il en est en ce moment.

Système diazoamino
C^6H^5-NH-N=N-C^6H^5 (I)
(Mobile)



(Mobile)
(XIV).

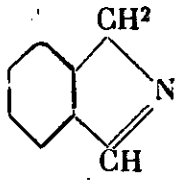
Système amidine
C^6H^5-NH-CH=N-C^6H^5 (II)
(Mobile)



(Mobile)
(XV).

Système méthylène-méthylamine

$C^6H^5-CH^2-N=CH-C^6H^5$ (III)
(Stable)

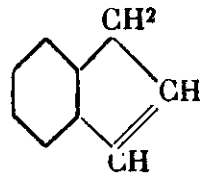


(A l'étude)
(XVI).

Système à 3 carbones

$CO^2H-CH^2-CH=CH-CO^2H$ (XIII)
(Mobile)

$C^6H^5-CH^2-CH=CH-C^6H^5$ (IV)
(Stable)



(Mobile)
(XVII).

La preuve de la mobilité du système à trois azotes existant dans le diazoaminobenzène (I) repose sur deux sortes d'évidences, toutes les deux trouvant leur semblable dans les expériences décrites ci-dessous.

a) Preuve qu'un seul produit de substitution existe quand deux substances ayant les formules (V) et (VI) étaient attendues (Gruss, *Ann.*, 1866, t. **137**, p. 60; *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 1619 et autres).

b) Preuve que l'individu simple désigné par (*a*) donne par rupture de la double liaison (soit par réduction ou par hydrolyse) quatre produits, deux dérivant des deux fragments de chacune des substances hypothétiques (V) et (VI) (Noelting et Binder *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 3005, et autres).

(V) $X-C^6H^4-NH-N=N-C^6H^5$; $C^6H^5-NH-N=N-C^6H^4-X$ (VI)

Les deux mêmes sortes de témoignages ont été donnés pour la diphénylformamidine (II) et ses dérivés (Marckwald, *Ann.*, 1895, t. **286**, p. 348; von Pechmann, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1783; Wheeler et Johnson, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 35).

En présence de ces faits, on est tout d'abord surpris que les deux essais de mobilité indiqués ci-dessus ne donnent rien quand on les applique aux dérivés de la benzylidène-benzylamine (III). Des couples de produits de monosubstitution isomères des types généraux (VII) et (VIII) ainsi que les produits semblables de disubs-

(VII) $X-C^6H^4-CH^2-N=CH-C^6H^5$; $C^6H^5-CH^2-N=CH-C^6H^4-X$ (VIII)

titution sont non seulement différents l'un de l'autre mais, aussi, sont apparemment complètement incapables d'interconversion. De plus, chaque individu, par rupture de la double liaison par hydrolyse acide, donne deux et non quatre corps, ces deux produits étant l'aldéhyde et l'amine à l'aide desquels le composé a été primitivement préparé.

Le système à 3 carbones présent dans l'α.γ-diphénylpropylène présente un intérêt particulier à cause de l'étroite analogie de ce corps avec l'acide glutaconique, dont le système à 3 carbones possède un degré élevé de mobilité. Thole et Thorpe (*Chem. Soc*, 1911, t. **99**, p. 2193) ont appliqué la méthode (*a*) (voir ci-dessus) à l'acide glutaconique; ils ont montré que les dérivés α- et γ-alcoylés qui, d'après le mode de leur synthèse, devaient avoir des formules telles que (IX) et (X), étaient réellement identiques; d'autre part,

(IX) CO^2H-CHR-CH=CH-CO^2H ; CO^2H-CH^2-CH=CR-CO^2H (X)

une preuve du type (*b*) est fournie par les expériences récentes de Feist qui, dans beaucoup de cas, a obtenu quatre produits par rupture par oxydation à l'ozone, correspondant à chacune des deux formules statiques des substances (*Ann.*, 1922, t. **428**, p. 51, 71). Les acides glutaconiques, par conséquent, satisfont aux deux essais de mobilité, et l'on pouvait attendre que les α.γ-diphénylpropylènes, à cause de leur rapport étroit avec les acides glutaconiques, se conduiraient d'une manière analogue. Cependant, en réalité, les deux groupements phényle dans le diphénylpropylène ne sont pas équivalents, les produits correspondants de substitution des types (XI) et (XII) ne montrent aucune tendance à se

XI) X-C^6H^4-CH^2-CH=CH-C^6H^5 ; C^6H^5-CH^2-CH=CH-C^6H^4 (XII)

transformer l'un dans l'autre (essai *a*); de plus chaque individu, par oxydation par le permanganate (essai *b*) donne, non pas quatre, mais deux produits de rupture correspondant à la formule stable particulière assignée à ce composé.

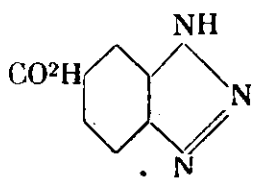
Aux deux sortes de réactions employées dans l'étude ci-dessus des composés phényliques, on peut en ajouter une troisième :

c) Preuve que le dérivé substitué asymétrique, celui signalé en (*a*) ci-dessus, se comporte comme s'il était un mélange de deux formes en donnant deux substances isomères quand l'hydrogène mobile est remplacé par un groupement alcoyle.

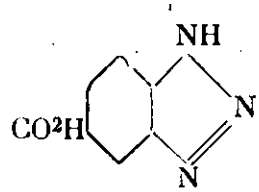
Les trois essais (*a*), (*b*) et (*c*) peuvent être appelés respectivement : essai de symétrie, essai de rupture et essai de substitution.

En ce qui concerne l'aziminobenzène (XIV), Griess est parvenu très tôt à la conclusion que sa constitution était symétrique, parce qu'il a trouvé que les deux acides aziminobenzoïques qui, d'après leur mode de préparation devraient avoir les formules (XVIII) et (XIX) sont identiques (*D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1878); ce résultat a été confirmé ensuite par Zincke et Helmont (*Ann.*, 1896, t. **291**, p. 313).

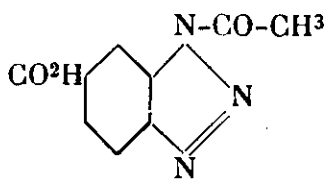
Par conséquent l'aziminobenzène satisfait à ce que nous avons appelé l'essai (*a*), et quoique aucun moyen n'ait encore été trouvé pour lui faire subir l'essai de rupture (*b*), il est intéressant de remarquer que l'essai de substitution est satisfait. Zincke et Lawson (*Ann.*, **1887**, t. **240**, p. **119**) obtinrent par acétylation de l'azimino-toluène un mélange de dérivés acétylés isomères (XX et XXI) qui, par hydrolyse, redonnent le même azimino-toluène. Zincke et Lawson eux-mêmes considèrent les composés acétylés comme des isomères physiques, mais ils ne le sont certainement pas parce qu'ils peuvent coexister en solution, à haute température et à la température ordinaire. Il n'y a pas de doute que ce sont des isomères de structure, et le fait que par hydrolyse, ils donnent le même azimino-toluène constitue une nouvelle preuve de la mobilité du système à trois azotes existant dans cette substance.



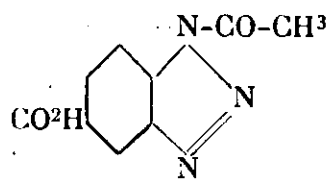
(XVIII).



(XIX).

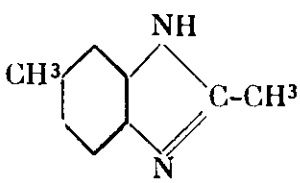


(XX).

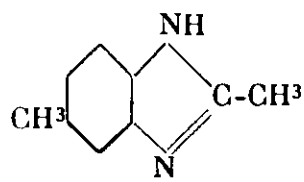


(XXI).

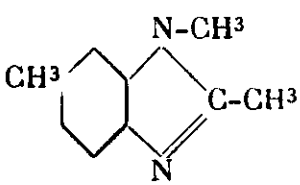
Les deux types semblables de preuves (*a* et *c*) se soutiennent l'un l'autre en prouvant la mobilité du système triade dans le benziminoazol (XV). Ainsi la synthèse rationnelle des composés (XXII et XXIII) conduit en réalité à un seul individu, qui par méthylation, donne un mélange de dérivés méthylés (XXIV) et



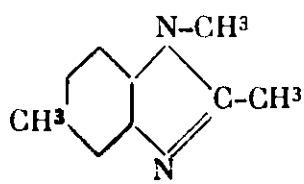
(XXII).



(XXIII).



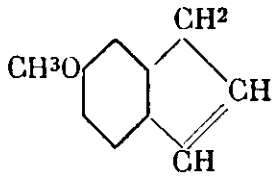
(XXIV).



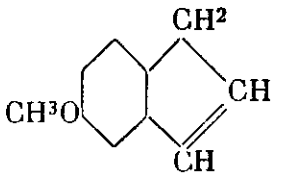
(XXV).

(XXV). (O. Fischer, *Journ., prakt. Chem.* 1906 (II), t. **73**, p. **419**; 1907 (II), t. **75**, p. **88** et autres).

Jusqu'à ce moment, par conséquent, le parallélisme avec les séries à chaîne ouverte dans lesquelles le système triade est terminé par deux groupements phényle se maintient : dans les séries cycliques et dans les séries à chaîne ouverte, les systèmes NH.N=N et NH-CH=N sont mobiles. Par conséquent, il y a un intérêt particulier à étudier les types restants (XVI) et (XVII) qui contiennent les systèmes CHN=C et CH.CH=C et qui sont inactifs quand ils sont terminés par un groupement phényle. Malheureusement il n'est pas encore possible de compléter la comparaison parce que le travail sur l'isoindol (XVI) est toujours en cours d'exécution, mais on a montré récemment (Ingold et Piggott (*Chem. Soc.*, **1923**, t. **123**), que, tandis que le diphénylpropylène est définitivement stable, l'indène est mobile, étant en tous points comparable à l'aziminobenzène et au benziminoazol en ce qui concerne la présence d'un système triade tautomère actif. On a obtenu la preuve de cela en effectuant des synthèses rationnelles des deux méthoxyindènes (XXVI) et (XXVII) que l'on a trouvé être une seule et même substance :



(XXVI).



(XXVII).

Du résumé ci-dessus, il ressort que le mécanisme moléculaire nécessaire pour produire une condition de tautomérie ne dépend pas seulement du « système tautomère » régulier et d'un atome d'hydrogène potentiellement mobile dans la position correcte. Il doit y avoir encore quelque facteur ou condition activant, car c'est seulement en faisant cette supposition que nous pouvons expliquer les contradictions qui ont été signalées. On peut obtenir certaines indications sur la nature de ce facteur en considérant la tautomérie par rapport à certaines autres propriétés des systèmes étudiés. Il semble raisonnable, *a priori*, d'admettre comme une condition de première importance dans la détermination de la mobilité, que l'atome d'hydrogène α soit capable d'être très facilement détaché du système tautomère. Dans les groupements carboxyle et *aci*-nitro (systèmes I et II), dont la mobilité est certainement beaucoup plus grande que celles des autres systèmes, nous avons une preuve très nette du détachement aisé de

l'atome d'hydrogène mobile par la facilité avec laquelle il peut être remplacé par un groupement alcoyle (éthérification). Dans le diazoaminobenzène, l'atome d'hydrogène mobile peut être aussi remplacé par un groupement alcoyle, mais il est nécessaire dans ce cas d'employer l'éthylate de sodium alcoolique et un iodure alcoylé, comme dans l'alcoylation des systèmes non symétriques tels que l'acétylate d'éthyle. Il en est de même pour les amidines et les éthers glutaconiques. L'indène peut être aussi alcoylé. Il faut observer que, dans tous ces cas, les systèmes qui peuvent s'alcoyler sont des systèmes mobiles. D'autre part l'α.γ-diphénylpropylène (quoique si semblable dans la forme à l'acide glutaconique et à l'indène) et la benzylidène-benzylamine, ne peuvent pas être alcoylés par les méthodes ordinaires; ces deux types ne sont pas tautomères. Évidemment la concordance est loin d'être complète et on peut en tirer la conclusion que l'activation dépend primitivement de l'atome α du système, et est liée au détachement facile de l'hydrogène de cette position. Jusqu'ici la plus grande mobilité a été observée quand l'atome α est l'oxygène, avec l'azote on a une mobilité intermédiaire, et la mobilité est la plus faible quand le carbone est dans la position α. Il faut reconnaître que cette question est peu connue actuellement, et que de nouvelles recherches sont nécessaires avant que les généralisations quelque peu approximatives données ci-dessus soient remplacées par l'état exact des conditions de tautomérie; l'élucidation de cette question est l'objet d'expériences actuellement en cours.

c) *La forme « normale » des acides glutaconiques.* — Le résultat des travaux antérieurs sur l'acide glutaconique (XIII) et ses dérivés a été de montrer que les conceptions géométriques ordinaires concernant l'influence de la double liaison n'expliquent pas les réactions particulières de ces substances, sauf dans le cas d'acides dans lesquels le dernier atome d'hydrogène mobile restant a été remplacé par un groupement alcoyle, par exemple pour l'acide α.α-diméthylglutaconique et l'acide α.α.β-triméthylglutaconique, qui ne présentent pas d'intérêt au point de vue de la tautomérie des systèmes à trois carbones, et qui peuvent s'obtenir dans les formes ordinaires *cis* et *trans*, la première seule pouvant donner un anhydride. L'acide glutaconique, d'autre part, en dépit de nombreux essais, n'a pu être isolé que sous une seule forme; et cette forme, au lieu d'être la forme *trans* stable habituelle, possède la structure *cis* puisqu'elle donne facilement un anhydride. Il est vrai que beaucoup des acides glutaconiques alcoylés substitués qui contiennent encore un atome d'hydrogène mobile existent

sous deux formes, mais ici l'isomérie n'est certainement pas du type géométrique ordinaire, puisque, tout au contraire de l'acide α.α-diméthylglutaconique et d'autres acides des séries non mobiles, les isomères donnent des anhydrides avec une égale facilité. Ce n'est que dans le cas où l'atome d'hydrogène mobile est remplacé ou lorsque la mobilité tautomère est affaiblie par la présence de substituants volumineux comme dans le cas de l'acide β-phényl-α-méthylglutaconique, que l'isomérie géométrique ordinaire se présente.

Dans les séries mobiles, par conséquent, la conception géométrique statique doit être remplacée par une conception différente, et un des principaux résultats des travaux récents a été de confirmer l'idée émise par Thole et Thorpe (*Chem. Soc.*, **1911**, t. **99**, p. 2187) que ces acides sont des substances tautomères mobiles, et que les atomes de carbone α et γ du système à trois carbones jouent le même rôle.

Une preuve nouvelle très frappante est fournie par les expériences récentes de Feist (*Annalen*, **1922**, t. **482**, p. 25 et suiv.), qui a trouvé que les éthers glutaconiques substitués asymétriquement, par rupture par la méthode à l'ozone, donnent, non pas deux produits comme on pourrait l'attendre d'une substance stable ayant une double liaison dans une position définitivement fixée, mais quatre produits, dont deux correspondent à chacune des deux positions possibles de la double liaison. Cette manière de se comporter semble être particulière aux systèmes mobiles symétriques puisque, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, non seulement les éthers glutaconiques, mais aussi les composés diazoaminés et les amidines, donnent quatre produits au lieu de deux quand ils sont d'abord substitués asymétriquement, puis traités par des réactifs convenables pour la rupture.

L'idée de symétrie n'est pas donnée par la formule ordinaire à double liaison de l'acide glutaconique, et l'on a pris l'habitude d'employer la notation « semi-aromatique » qui a pour but d'exprimer, non seulement la symétrie du système mobile, mais aussi sa stabilité et la forte tendance à sa formation. Ainsi on a montré fréquemment que les acides auxquels on a donné la formule semi-aromatique, ne sont réduits en acides glutariques correspondants qu'avec la plus grande difficulté, tandis que les éthers ne montrent que peu ou pas de tendance à former des produits d'addition avec le cyanacétate d'éthyle à la manière caractéristique habituelle des éthers α.β non saturés. En d'autres termes, l'apparition de la mobilité dans les acides glutaconiques est liée

avec une perte définitive du pouvoir d'addition, dont nous reparlerons plus loin.

L'autre point qui a été fréquemment mis en évidence est la tendance remarquable à la formation des acides glutaconiques mobiles, qui est telle que des groupements, par exemple le groupement carbéthoxyle, sont enlevés avec une facilité extraordinaire, et en présence de réactifs qui d'habitude ne produisent pas leur élimination, quand l'atome d'hydrogène mobile nécessaire pour la tautomérie glutaconique peut être acquis par ce moyen.

Ainsi, quoique l'α-carboxyglutaconate d'éthyle et l'α.γ-dicarboxyglutaconate d'éthyle soient tous deux stables vis-à-vis de l'éthylate de sodium, l'α.γ-diméthyl-α-carboxyglutaconate d'éthyle et l'α-méthyl-α.γ-dicarboxyglutaconate d'éthyle, par action de l'éthylate de sodium froid, perdent rapidement un groupement carbéthoxyle, sous forme de carbonate d'éthyle, et acquièrent ainsi l'atome d'hydrogène nécessaire pour la tautomérie (Bland et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 871) :

$$(CO^2C^2H^5)^2C(CH^3)CH=C(CH^3)CO^2C^2H^5 \rightarrow$$
$$CO^2C^2H^5\text{-}C(H)CH^3\text{-}CH=C(CH^3)CO^2C^2H^5 + CO(OC^2H^5)^2$$

$$(CO^2C^2H^5)^2C(CH^3)CH=C(CO^2C^2H^5)^2 \rightarrow$$
$$CO^2C^2H^5\text{-}C(H)(CH^3)CH=C(CO^2C^2H^5)^2 + CO(OC^2H^5)^2$$

Il y a toutes raisons de supposer que ce phénomène est fondamentalement identique à la formation des systèmes célo-énoliques mobiles par l'élimination d'un atome de brome sous forme d'acide hypobromeux en présence d'alcalis dilués (Norris et Thorpe *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1202), car les réactions anormales semblent être particulières à la formation de systèmes tautomères mobiles, et représentent un caractère dont on devra tenir compte pour arriver à une juste appréciation de la condition moléculaire de ces substances.

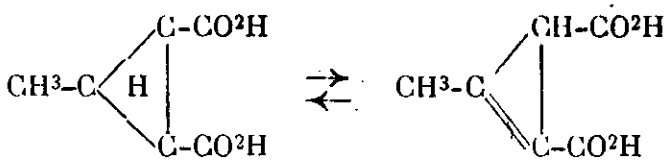
Durant les douze derniers mois, ce sujet a avancé d'un nouveau pas. En rapport avec les expériences à l'ozone citées plus haut, Feist a publié une discussion théorique du problème, rouvrant la question de savoir si, après tout, l'isomérie des acides glutaconiques n'est pas du type géométrique ordinaire. Différentes raisons ont été données déjà montrant que cela ne peut pas être le cas, mais, depuis la publication du mémoire de Feist, le sujet a été étudié de nouveau dans nos laboratoires à un point de vue entièrement différent, et avec des résultats qui, autant que nous pouvons en juger, donnent une réponse complète aux critiques

de Feist sur notre manière de voir (Goss, Ingold et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 327).

Le principe de la nouvelle méthode est simple.

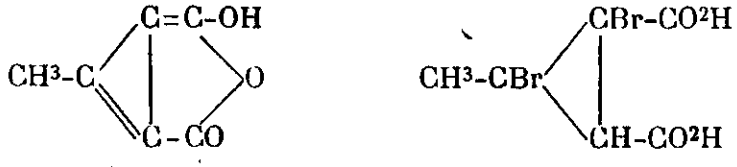
Un acide glutaconique à chaîne ouverte tel que l'acide β-méthylé peut se rencontrer sous deux formes géométriques parce qu'il y a deux manières possibles de construire un modèle dans l'espace; mais, si le système glutaconique est en chaîne fermée, comme dans la chaîne du cyclopropane, l'isomérie géométrique est inconcevable, et l'acide cyclique ne peut se présenter que sous une forme si l'isomérie géométrique est la cause fondamentale de l'isomérie des acides glutaconiques.

L'acide glutaconique cyclique qui a été étudié peut être représenté (en anticipant sur les résultats décrits plus loin) par la « formule normale » (XXVIII). Il se présente seulement sous une forme, quoique, en solution, il doive y avoir une phase définie consistant en la modification labile (XXIX) puisque beaucoup des



(XXVIII). (XXIX).

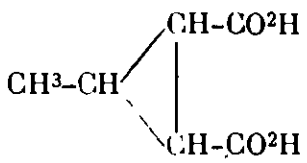
réactions de la substance sont nettement des réactions de cette modification. De plus, quoique un acide seulement puisse être isolé, il donne des éthers normaux et des éthers labiles. D'autres détails sur les rapports entre ces deux éthers seront donnés plus loin, mais il faut ajouter ici qu'une preuve nouvelle de la phase labile de l'acide est donnée par sa conversion (avec un faible rendement) en son anhydride hydroxylé (XXX), laquelle doit avoir lieu avec formation intermédiaire de la modification labile, et par la formation de l'acide dibromo-2.3-méthyl-3-cyclopropane-dicarbonique-1.2 (XXXI) par addition de brome :



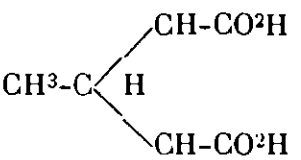
(XXX). (XXXI).

Néanmoins, le seul acide qui puisse être réellement isolé, est une substance extrêmement stable, qui se sublime sans décomposition à une température voisine de 200°, et qui, comme tous les acides glutaconiques vrais, est extrêmement résistant aux agents

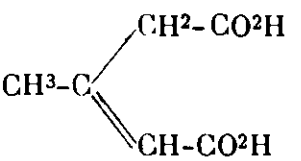
réducteurs, puisqu'il reste complètement inattaqué par un traitement prolongé par l'amalgame de sodium, même à l'ébullition. Il peut, cependant, être réduit par le chauffage avec l'acide iodhydrique dans des conditions énergiques, mais le point remarquable est que le système glutaconique n'est pas réduit en système acide glutarique par ce moyen, puisqu'on ne trouve pas trace de l'acide saturé cyclopropane-carbonique (XXXII) dans le produit de la réaction, qui consiste entièrement en un mélange des formes normale et labile (XXXIII et XXXIV) de l'acide β-mélhylglutaconique; ce qui montre que, tandis qu'en présence de cet agent réducteur énergique l'anneau du cyclopropane se rompt, néanmoins, le système glutaconique survit :



(XXXII).

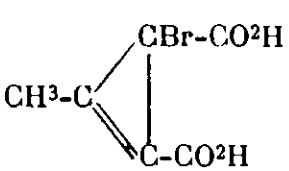


(XXXIII).

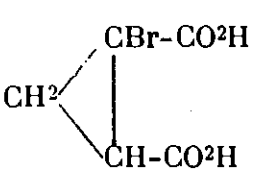


(XXXIV).

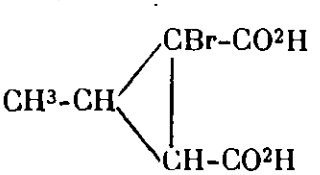
On a déjà remarqué qu'un des phénomènes les plus caractéristiques liés aux systèmes mobiles, tels que les acides glutaconiques, consiste dans leur production par l'élimination aisée de groupements de certains systèmes qui acquièrent alors l'atome d'hydrogène nécessaire pour la tautomérie. L'acide (XXVIII) présente un remarquable exemple de ce type de réaction plutôt rare, puisque le produit de substitution bromé (XXXVI), dans lequel l'atome de brome remplace l'atome d'hydrogène mobile de la substance mère, est instable en présence des alcalis dilués froids, qui le réduisent quantitativement en acide mobile (XXVIII) avec production simultanée d'hypobromite alcalin. De tout autre point de vue que celui exposé dans cette conférence, cette réaction serait des plus extraordinaires par le fait que les acides à noyau saturé analogues (XXXVII) et (XXXVIII) présentent une stabilité plus qu'ordinaire envers les agents hydrolysants, ces substances n'étant que partiellement décomposées même après une ébullition continuelle de plusieurs semaines avec des alcalis dilués (Ingold, *Chem. Soc.*, **1921**, t. **119**, p. 314; **1922**, t. **121**, p. 2676.)



(XXXVI).



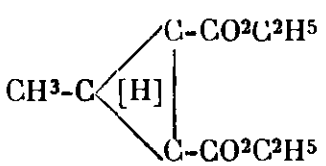
(XXXVII).



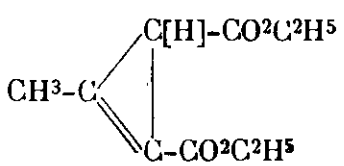
(XXXVIII).

Quoique l'acide cyclopropane-carbonique (XXVIII) ne puisse être isolé que sous une seule forme, son éther éthylique existe sous trois modifications bien définies. Il est évident que la théorie stéréochimique habituelle ne peut pas expliquer l'existence de trois formes de l'éther non saturé, car l'isomérie géométrique est impossible, et la seule alternative raisonnable, par conséquent, est de supposer que les différences entre ces éthers sont dues à des différences dans la position de l'atome d'hydrogène mobile, et que les éthers sont des isomères de structure comme les formes cétonique et énolique de l'acétylacétate d'éthyle. Réellement, un examen approfondi des éthers montre que tel est bien le cas.

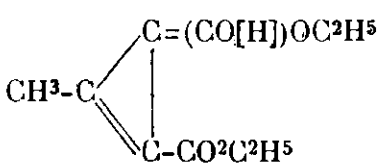
En premier lieu, il faut remarquer que la théorie générale de la tautomérie des acides glutaconiques montre l'existence de trois éthers isomères pour chaque acide, qui peuvent être respectivement appelés : l'éther normal, l'éther labile, et l'éther énolique. Les éthers normal, labile et énolique de l'acide glutaconique cyclique étudié ont respectivement pour formules :



Normal.
(XXXIX).



Labile.
(XL).



Énolique,
(XLI).

L'atome d'hydrogène mobile est représenté par [H].

Dans la formule « normale » (XXXIX), comme dans toute formule du type glutaconique normale, l'atome d'hydrogène mobile est placé au centre du système à 3 carbones (glutaconique), afin d'indiquer que ce système représente l'étendue de ce qui peut être vaguement décrit comme l'orbite de l'atome d'hydrogène. Ainsi la formule « normale » est essentiellement une formule dynamique, tandis que la formule « labile » qui correspond plus étroitement avec les idées de structure statique, contient l'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone α du système, et par conséquent au point de jonction du système des trois carbones avec le

système cétoénolique formé par l'atome de carbone α et le groupement carbéthoxyle voisin. L'atome d'hydrogène, qui est alors seulement potentiellement mobile, a cependant deux orbites possibles, il peut passer soit dans le système des trois carbones pour donner la modification normale, soit dans le système carbonyle et donner ainsi l'éther énolique. Ainsi l'éther normal peut être transformé en éther énolique et vice-versa au moyen uniquement de l'éther labile, qui forme un point d'arrêt dans les deux étapes de migration de l'hydrogène d'un système triade à l'autre.

Dans les éthers glutaconiques ordinaires, les éthers normal, labile et énolique semblent être progressivement instables dans l'ordre où ils sont nommés. Ainsi l'éther glutaconique peut être isolé seulement dans la forme normale, quoique la forme labile ait plus qu'une existence momentanée comme on le voit en la préparant en présence d'une substance avec laquelle elle se condense (Ingold et Thorpe, *Chem. Soc.*, **1921**, t. **119**, p. 492). Dans le cas de l'éther β-méthylglutaconique, les variétés normale et labile peuvent être isolées, quoique l'éther labile se transforme en éther normal lorsqu'on le garde quelques années à la température ordinaire (Thorpe, *Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 682). Dans aucun cas, on n'a pu isoler l'éther énolique; car, bien que les dérivés sodés jaunes des éthers glutaconiques dérivent très probablement de ces formes énoliques, les éthers énoliques, quand on les libère, même par des acides faibles comme l'anhydride carbonique, se transforment en éthers labiles (ou en éthers normaux si les éthers labiles sont instables) avant que la séparation puisse être effectuée (Bland et Thorpe, *Chem. Soc.*, **1912**, t. **101**, p. 871, **1571**).

Dans le cas de l'acide cyclopropène-carbonique cependant, les éthers énoliques peuvent être isolés et conservés pendant plusieurs heures ou jours suivant la température, l'éther labile peut être conservé pendant plusieurs mois et l'éther normal vraisemblablement indéfiniment. De plus, les propriétés de ces 3 éthers sont complètement d'accord avec les constitutions qui leur sont assignées.

En premier lieu, il est nécessaire de s'assurer que l'isomérie n'est pas physique. Ceci est prouvé par le fait que les éthers diffèrent l'un de l'autre, au point de vue physique et au point de vue chimique à l'état liquide et en solution; qu'ils peuvent être séparés l'un de l'autre par des moyens physiques ou chimiques, tels que la cristallisation, la distillation fractionnée, ou l'extraction par les alcalis; que l'interconversion à l'état dissous en présence d'nn catalyseur, conduit, non pas à un individu pur, mais à un

mélange équilibré, qui peut être séparé par les méthodes ci-dessus après destruction du catalyseur.

L'éther éthylique normal, F. 39°, Eb. = 135° sous 20 mm., auquel on donne la formule (XXXIX), a, sans aucun doute, une structure étroitement semblable à celle de l'acide libre, parce que bien qu'un mélange d'éther labile et d'éther énolique soit obtenu en éthérifiant le mélange par l'alcool et l'acide sulfurique à la façon ordinaire, l'éther, F. 39° se forme seul quand le sel d'argent de l'acide est traité par l'iodure d'éthyle. Cet éther est l'éther normal, et ses propriétés, par exemple son incapacité à donner un dérivé sodé sans une transformation antérieure en la forme labile, son incapacité à donner un sel de fer coloré, et sa stabilité envers les réactifs d'addition comme le cyanacétate d'éthyle sodé, sont toutes complètement analogues aux propriétés de tous les éthers normaux de la série glutaconique.

L'éther éthylique labile, $Eb_{20} = 155°$, auquel on attribue la formule (XL), se distingue aisément de l'éther normal par le fait qu'il donne rapidement le sel de sodium jaune de l'éther énolique par traitement à l'éthylate de sodium alcolique. L'éther normal reste inaltéré par ce traitement, et c'est seulement par digestion avec de l'éthylate de sodium concentré qu'il est transformé en un mélange équilibré, dont la composition sera discutée avec la question générale de l'interconversion des trois isomères (voir plus loin). Avec le temps, les alcalis aqueux concentrés transforment l'éther labile en sels alcalins de l'éther énolique, mais ils n'ont aucune action sur l'éther normal. D'autre part, l'éther labile peut être facilement distingué de l'éther énolique, parce qu'il est complètement insoluble dans les alcalis dilués froids et qu'il ne donne pas une coloration immédiate avec le chlorure ferrique, bien qu'à la longue une coloration apparaisse lentement. La formation des sels de fer des éthers énoliques, doit être (et est) pratiquement instantanée (Knorr et Schubert, *D. ch. G.*, 1911, t. **144**, p. 2872; Wislicenus, *Annalen*, 1896, t. **291**, p. 178) et l'apparition lente de la coloration dans le présent exemple donne un moyen de mesurer la vitesse d'énolisation en présence d'un réactif énolique.

Enfin, l'éther énolique (XLI) se distingue facilement de ses deux isomères par le fait qu'il est immédiatement soluble dans la soude diluée froide, en donnant une solution jaune de son dérivé sodé, et aussi par la coloration intense et instantanée qu'il donne avec le chlorure ferrique. De plus, il est coloré tandis que ces isomères sont incolores.

La transformation de l'éther énolique en éther labile a lieu avec

une rapidité modérée à l'état de liquide et en solution, et dans ce dernier cas, elle est accélérée catalytiquement par les ions hydrogène. Ainsi l'éther énolique liquide pur est presque complètement transformé en l'isomère labile par maintien à la température ordinaire pendant 24 heures, ou par distillation sous pression réduite. De même, si la solution orange foncé du composé sodé, préparée à partir de l'éther labile et de l'éthylate de sodium dilué, ou à partir de l'éther énolique et de la soude alcoolique aqueuse diluée, est acidifiée par un acide faible, tel que l'acide acétique, elle prend une teinte brun orangé d'une intensité moyenne qui disparait lentement, la solution étant devenue presque incolore au bout d'une demi-heure; la solution contient alors l'éther labile. Il est prouvé que le changement de coloration instantané correspond à la libération de l'éther énolique (XXVI), coloré, de son sel, par le fait que la solution donne une coloration intense immédiate avec le chlorure ferrique, et que la coloration brun orangé disparait (ce qui correspond à la retransformation de l'éther énolique en éther labile), de sorte que l'intensité de la coloration obtenue avec le chlorure ferrique diminue, jusqu'à ce que finalement la solution ne contienne plus que l'éther labile qui ne donne pas une coloration immédiate.

Comme dans le cas de beaucoup d'autres transformations céto-énoliques, la réaction est très sensible à la catalyse par les ions hydrogène (Lapworth, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**. p. 30; Knorr, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1150), et si, par exemple, on ajoute une goutte de HCl à la solution brun-orangé de l'éther énolique immédiatement après sa libération du sel, la disparition de la coloration, indiquant la transformation en éther labile, dure seulement une ou deux minutes.

Au point de vue général, il n'y a pas de doute que la transformation rétrograde, c'est-à-dire la transformation de l'éther labile en éther énolique a lieu aussi à la T ordinaire et est catalysée par les acides de la même manière, et que les spécimens les plus purs de ce que nous avons appelé l'éther labile contiennent, en réalité, une très petite quantité d'éther énolique en équilibre avec un grand excès d'éther labile. Cependant la quantité d'éther énolique doit être très faible parce qu'elle ne peut pas être décelée d'une manière certaine par l'essai au chlorure ferrique dans les échantillons d'éther labile qui ont été conservés assez longtemps pour avoir atteint l'équilibre complet, quoique les spécimens fraîchechement préparés donnent une réaction immédiate très faible.

Les transformations entre les éthers labiles et normaux sont

considérablement plus lentes que celles entre les éthers labiles et énoliques. Ainsi l'éther labile peut être conservé pendant plusieurs jours et même plusieurs semaines à la température ordinaire, quoique une conversion facilement appréciable en éther normal ait eu lieu au bout de six mois. De même, pratiquement, aucune interconversion n'a lieu quand l'éther normal ou l'éther labile sont distillés sous le vide d'une trompe à eau, et en fait, les deux éthers peuvent être séparés par distillation fractionnée; à cause de la différence assez grande entre leur point d'ébullition. Si, cependant, l'éther normal est distillé à la pression atmosphérique, le distillat est de l'éther labile pur.

L'équilibre complet a lieu, toutefois, si l'un ou l'autre des éthers est traité par une solution alcoolique chaude d'un acide minéral, et la solution contient alors le mélange équilibré suivant :

Ether normal	⇄	Ether labile	⇄	Ether énolique
(95 0/0)		(5 0/0)		(trace)

En présence d'éthylate de sodium, la production de l'équilibre est modérément rapide, une troisième action équilibrée, l'alcoolyse réversible du dérivé sodé, entre en jeu :

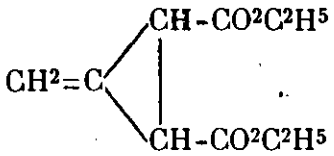
Ether normal	⇄	Ether labile	⇄	Ether énolique
(38 0/0)		(2 0/0)		(trace)

⇄ Composé sodé
(60 0/0)

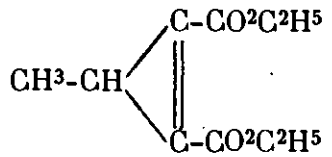
L'importance de ce résultat réside en ce qu'il montre clairement que l'éther énolique ne peut être transformé en éther normal que par l'intermédiaire de l'éther labile, fait qui est complètement d'accord avec les formules données à ces substances; car l'atome d'hydrogène mobile, pour passer du groupement carboxyle à la position qu'il occupe dans la forme normale, doit passer par la structure labile, la position α formant une halte dans la migration en deux phases.

On doit ajouter que les formules alternatives (XLII) et (XLIII) pour l'éther normal sont rejetées par le fait que, comme l'éther labile, il donne par addition de brome un éther dibromé (XLIV), et, par addition d'ozone un ozonide (XLV). La constitution de ce dernier est montrée par son hydrolyse facile en éther acétyloxalacétique (XLVI).

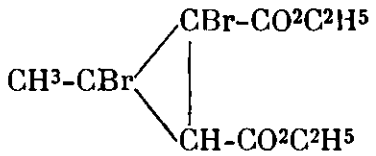
Le mécanisme fondamental de la transformation tautomère dans les systèmes triades. — La découverte de l'existence et de



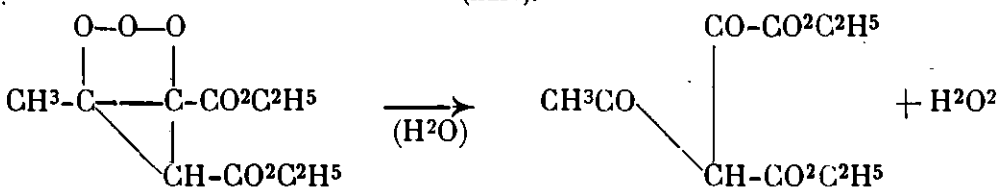
(XLII).



(XLIII).



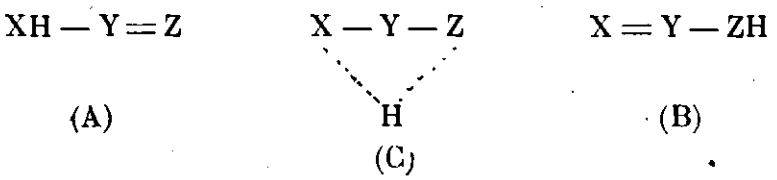
(XLIV).



(XLV). (XLVI).

la stabilité de la forme « normale » dans le système à trois carbones fournit une explication du mécanisme fondamental de la transformation tautomérique dans d'autres systèmes.

Par exemple, il n'y a aucun doute que le changement de l'individu A en individu B a lieu en passant par la forme normale C.

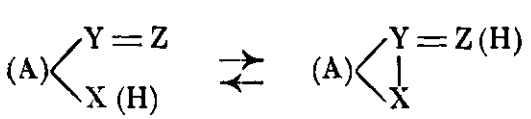


(A) (C) (B)

C'est à cette forme que les propriétés particulières des substances tautomères, telles que la formation des composés de coordination, doivent être attribuées.

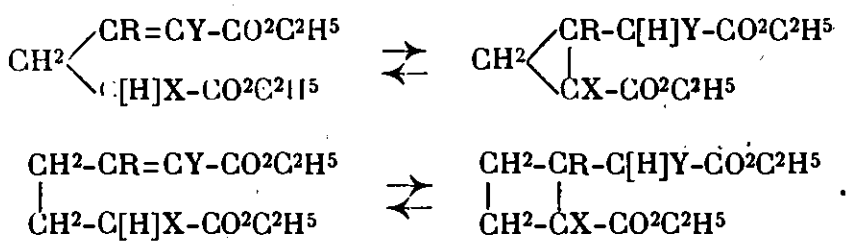
Systèmes anneau-chaîne. — Tout système triade à chaîne ouverte peut être regardé comme composé de deux parties : l'une comprenant un atome polyvalent auquel est attaché l'atome d'hydrogène mobile, et l'autre un couple d'éléments polyvalents reliés par une double liaison. Dans les systèmes triades ordinaires, ces deux parties sont en contact direct l'une avec l'autre; dans les systèmes anneau-chaîne qui vont être décrits, elles sont séparées par une chaîne d'atomes intermédiaires.

Le symbole général pour la tautomérie anneau-chaîne peut, par conséquent, être représenté par :



le second individu étant une substance cyclique; de là le nom qui a été donné à ces systèmes.

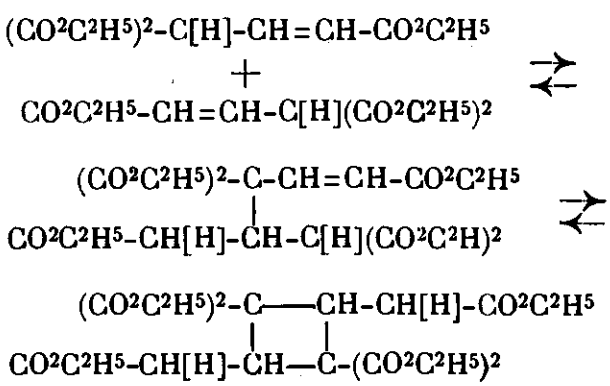
A chaque système triade, correspond théoriquement un système anneau-chaîne. Ainsi, pour le système acide glutaconique nous pouvons prévoir des types anneau-chaîne, tels que les suivants :



En fait, divers expérimentateurs ont observé des cas de cette sorte de tautomérie.

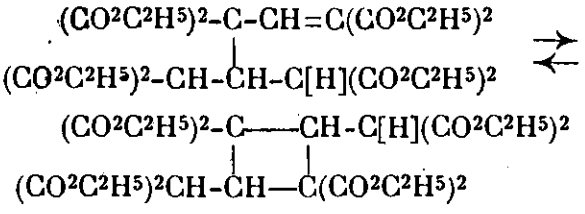
Par exemple, Guthzeit a trouvé, il y a longtemps, que l'éther α-carboxyglutaconique, maintenu à la température ordinaire pendant environ un an ou traité par la pipéridine pendant un temps beaucoup plus court, se transforme en un éther liquide dimère, auquel il a donné la formule d'un cyclobutane. Un peu plus tard, il trouva que l'éther α.α-dicarboxyglutaconique était transformé par une petite quantité de pipéridine en un éther solide dimère, et un phénomène semblable a été observé par Verkade dans le cas de l'éther α-cyanoglutaconique.

Une étude soignée de ces réactions et d'autres semblables, qui a été faite récemment dans nos laboratoires (Ingold, Perren et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1765), a montré que le mécanisme de ces condensations est le suivant : premièrement, deux molécules subissent entre elles la condensation de Michaël en donnant un produit qui est l'individu à chaîne ouverte d'un système tautomère anneau-chaîne :

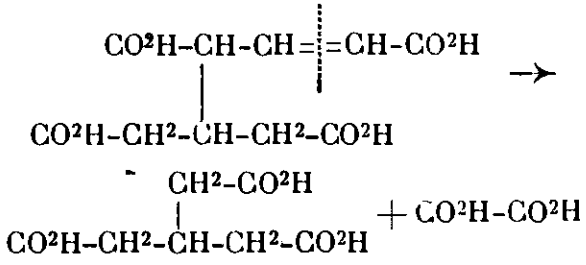


La réversibilité de la réaction de Michaël, ainsi que celle de la réaction anneau-chaîne, a été montrée par Ingold et Powell (*Chem. Soc.*, **1921**, t. **119**, p. 1976) et Ingold et Perren (*Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**. p. **1414**), par la plupart des travaux décrits maintenant. Le résultat est, par conséquent, une double action équilibrée, à moins que la cristallisation d'un des composants du système ne détermine d'une manière donnée la marche de la transformation.

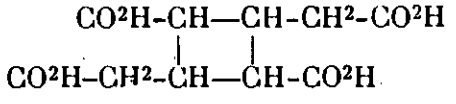
Dans le cas du système :



l'isomère cyclique est un solide à point de fusion peu élevé, et par conséquent, en travaillant à des températures propices à la cristallisation de ce composé, la transformation peut être effectuée quantitativement de la droite vers la gauche. Aux basses températures, de plus, l'établissement de l'équilibre est comparativement lent et il est possible, par conséquent, d'isoler les deux individus à l'état pur et d'établir leur constitution par les moyens chimiques habituels. Ainsi la constitution de l'éther à chaîne ouverte se déduit du fait que, par une saponification prudente, il donne un acide non saturé à chaîne ouverte, qui par oxydation, se scinde en acide méthane-triacétique et en acide oxalique :



L'éther cyclique, d'autre part, donne un acide cyclique :



qui peut être isolé sous ciuq modifications correspondant aux cinq isomères géométriques possibles, ces cinq isomères étant liés les uns aux autres de la manière requise par la théorie stéréochimique ordinaire. Enfin, on peut montrer, en travaillant avec des individus purs, qu'à l'état liquide ils sont en équilibre, le mélange à l'équilibre contenant 80 0/0 de l'éther cyclique et 20 0/0 de

l'éther à chaîne ouverte, quel que soit le produit duquel on est parti.

Par conséquent, ces éthers satisfont à toutes les conditions de ce qu'on peut appeler la définition philosophique d'une substance tautomère, et il n'y a pas de distinction à faire, à ce point de vue, entre l'éther dérivé du cyclobutane et l'acétylacétate d'éthyle cétonique de Knorr. Ces deux éthers, à l'état fondu ou à l'état dissous, subissent une transformation isomérique réversible et arrivent à un équilibre qui dépend seulement de la température et du solvant. Dans les deux cas, la réaction, quoique accélérée par l'addition d'un catalyseur, a lieu avec une vitesse plus ou moins considérable sans cette addition. Dans les deux cas aussi, le mécanisme de la transformation est extrêmement simple, ne comprenant rien de plus que la migration d'un atome d'hydrogène mobile. Enfin, dans les deux cas les éthers liquides purs présentent le phénomène, bien qu'il ne puisse pas être question d'une réaction complexe d'addition puis de départ ultérieur d'eau.

Ce fait est important, parce que la plus grande difficulté qui empêche actuellement la reconnaissance de la tautomérie anneau-chaîne comme un phénomène général, dépendant, comme la tautomérie ordinaire céto-énolique, de la mobilité d'un atome d'hydrogène, est la possibilité que l'interconversion des individus puisse être un phénomène complexe. Les changements moléculaires qui sont à la base de la mutarotation des sucres ont été expliqués (Meyer et Jacobsen, *Organische Chemie*, 2te Aufl, 1, t. 2, p. 927) comme de simples processus anneau-chaîne, mais beaucoup d'expérimentateurs qui ont travaillé sur le groupe des sucres ont regardé l'addition et l'élimination d'eau comme le mécanisme de ces transformations (voir Lowry, *Chem. Soc.*, 1903, t. 87, p. 1316). Les vues de Lowry sont rendues peu probables par les expériences récentes dans lesquelles on a étudié la mutarotation dans des solvants qui ne peuvent vraisemblablement pas donner lieu à une addition, et aussi par l'étude de la cinétique du phénomène qui a été faite dans nos laboratoires. Si après un certain temps les concentrations du premier et du second sucre sont a-x et y, et celle de l'addendum b, on a alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x + y) - k_2(x - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3(x - y) - k_4 y(b - x + y)$$

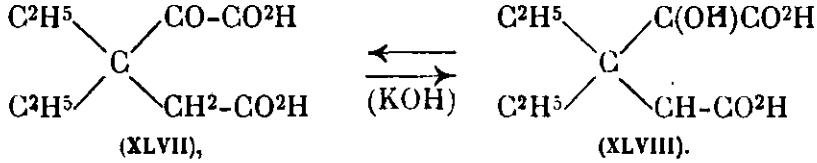
où k_1, k_2, k_3, k_4, sont les constantes de vitesse.

Si b est petit comparé à a-x et y :

On a
$$\frac{dx}{dt} = b \cdot \frac{k_1 k_3 (a - x) - k_2 k_4 x}{k_1 (a - x) + k_2 + k_3 + k_4 x}$$

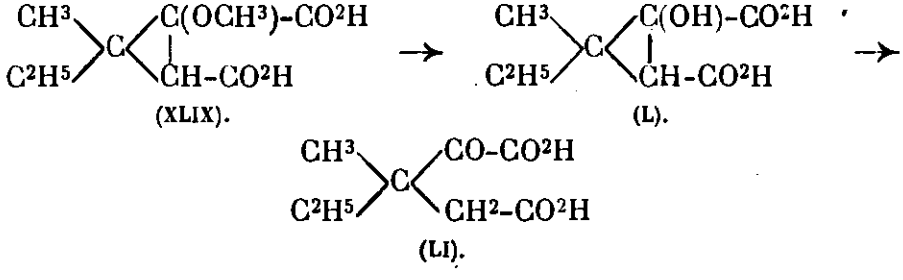
Ce qui, en réalité, est loin d'être le cas.

La tautomérie anneau-chaîne analogue à la tautomérie cétoénolique est un type qui a un intérêt à cause des expériences qui ont été faites récemment dans notre laboratoire, montrant l'effet des considérations d'espace sur la valeur de l'équilibre atteint. En premier lieu, il fut trouvé par Deshapande et Thorpe (*Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1430) que l'acide cétonique (XLVII) qui dérive de l'acide β.β-diéthylglutarique et l'acide hydroxycyclopropane-carbonique (XLVIII) sont des substances tautomères en ce sens qu'elles sont en équilibre l'une avec l'autre dans la potasse à 64 0/0 à 150° :



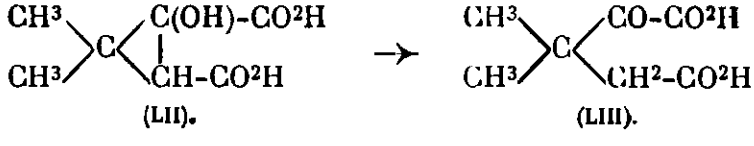
(XLVII), (XLVIII).

Un examen des composés homologues contenant différents radicaux alcoyles à la place de 2 groupements éthyle montra des différences remarquables dans leurs propriétés chimiques. Ainsi, dans la série méthyl-éthyle, le produit de l'action du réactif de Zeisel sur l'acide méthoxylé (XLIX) ne contient aucune trace décelable du composé cyclique (L), mais contient presque exclusivement l'isomère à chaîne ouverte (LI). (Singh et Thorpe, *Chem. Soc.*, t. **121**, p. 113) :



(XLIX). (L). (LI).

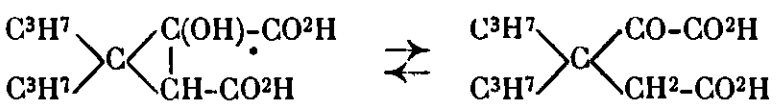
et dans les séries gem-diméthylées, les réactions qui devraient donner l'acide cyclique hydroxylé, donnent à la place l'acide cétonique (LIII) :



(LII). (LIII).

On suppose, par conséquent, que la transformation de l'individu cyclique hydroxylé en acide cétonique à chaîne ouverte a lieu d'une manière irréversible dans ces cas ; dans le cas des analogues dihydrogénés, la transformation correspondante a été montrée par l'expérience directe (Ingold, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 305) :

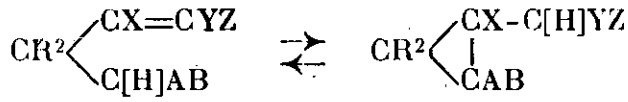
Pour les radicaux hydrocarbonés plus élevés que le radical éthyle, M. Bains a trouvé récemment en travaillant dans la série dipropylée, que, comme dans la série diéthylée, un équilibre est atteint dans la potasse chaude concentrée :



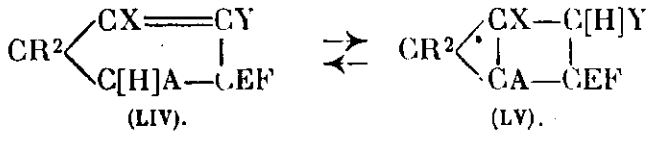
et qu'il favorise plus l'acide cyclique que dans la série diéthylée. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant dans lequel on verra qu'un accroissement dans les volumes atomiques combinés des radicaux alcoyles facilite la fermeture de la chaîne du cyclopropane à un degré très remarquable :

Séries	Acide cyclique hydroxylé	Acide-cétone
$H_2C<$	0 0/0	100 0/0
$(CH^3)_2C<$	0 0/0	100 0/0
$(CH^2-CH^2)_2C<$	0 0/0	100 0/0
$(CH^3)(C^2H^5)C<$	Traces (?)	Presque 100 0/0
$(C^2H^5)_2C<$	62 0/0	38 0/0
$(C^3H^7)_2C<$	71 0/0	29 0/0
$CH^2<(CH^2-CH^2)_2>C<$	100 0/0	0 0/0

Tautomérie intra-annulaire avec mouvement d'un atome d'hydrogène. — Dans le paragraphe précédent, on a décrit des exemples de tautomérie dans lesquels la transformation tautomère entre un individu à chaîne ouverte et son isomère cyclique est accompagnée par la migration d'un atome d'hydrogène :

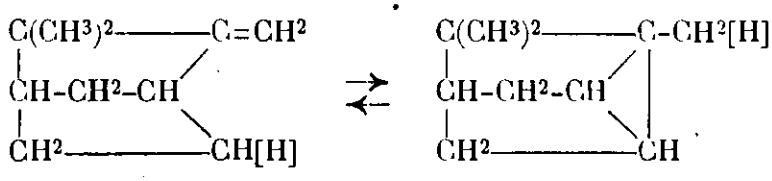


Une simple extension du même phénomène est celle qui a lieu quand le corps représenté sur la gauche de l'équation ci-dessus est lui-même un corps à noyau ; le membre de droite devient alors un anneau à pont :

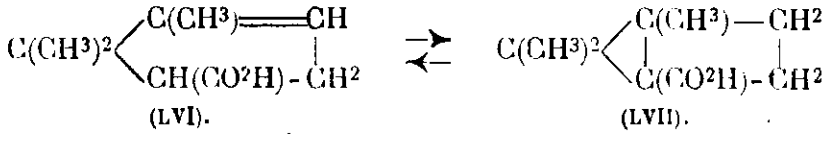


Ce type de transformation diffère essentiellement de celui décrit dans la deuxième partie de cette conférence en ce qu'il comporte le déplacement d'un atome d'hydrogène à travers le noyau.

De tels changements, se produisant en présence de réactifs, sont sans doute à la base de tout ce qu'il est difficile de comprendre dans la chimie du camphre ; et, en effet, Meerwein et van Emster ont déjà été forcés de postuler un équilibre entre le camphène et le tricyclène pour expliquer leurs observations sur ces composés (*D. ch. G.*, **1920**, t. **53**, p. **1828**) :



Il y a plusieurs dérivés bien connus du camphre qui appartiennent au type (LIV), un des exemples les plus familiers étant l'acide α-campholytique, dont la formule habituelle est (LVI). Il est



clair cependant que l'on doit tenir compte de la formule à pont (LVII), car, par ce qu'on sait de telles réactions, il semble qu'il n'y

ait pas de raison *a priori* pour que l'une ou l'autre (ou les deux) transformations n'aient pas lieu en présence des réactifs convenables.

La preuve alléguée d'ordinaire en faveur de la formule acceptée (LVI) est loin d'être satisfaisante. L'argument principal en faveur de cette formule semble être que Perkin et Thorpe ont obtenu l'acide α-campholytique par l'action des alcalis sur l'acide bromocyclopentane-carbonique (LVIII) (*Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 147). Nous savons toutefois que la production d'un noyau cyclopropanique est la marche normale d'une telle réaction. L'acide γ-bromo-β.β-diméthylbutyrique (LIX) donne l'acide diméthylcyclopropane-carbonique (LX) (Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1905 (III). t. **33**, p. 902).

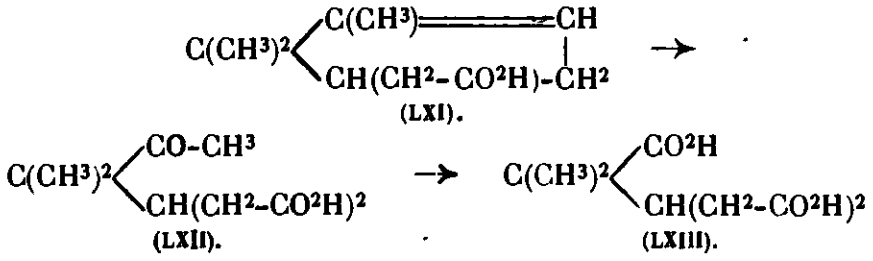
L'acide α-bromo-β.β-diméthylglutarique donne l'acide caronique, et, même, l'acide α-bromoglutarique que l'on pouvait s'attendre à voir donner l'acide glutaconique, donne surtout l'acide cyclopropane-dicarbonique par traitement par les alcalis, si grande est la tendance de l'atome d'hydrogène voisin du groupe carboxyle à s'éliminer sous forme d'acide bromhydrique dans ces cas. La synthèse de l'acide α-campholytique faite par Thorpe et Perkin à partir de l'acide γ-bromé (LVIII) doit être, par conséquent, regardée comme une des preuves les plus fortes contre la formule qu'elle soutient habituellement ; il est clair que l'élimination de HBr de l'acide (LVIII) donne naissance à un acide dont la formule pontée (LVII), peut être raisonnablement attribuée à l'acide α-campholytique :

(LVIII). (LVII).

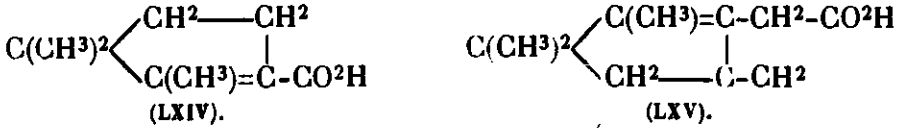
(LIX). (LX).

Il reste, cependant, des raisons pour garder la formule (LVI), la principale étant l'analogie de cet acide avec l'acide campholénique. Personne, jusqu'ici, ne semble avoir réussi à obtenir des produits d'oxydation définis à partir de l'acide campholytique, mais la constitution de l'acide campholénique (LXI) semble être bien établie par son oxydation en acide cétoisocamphorique (LXII) et en acide isocamphoronique (LXIII) (Tiemann, (*D. ch. G.*, 1896, t. **29**,

p. 3014), dont la structure a été établie par synthèse (Perkin, *Chem. Soc.*, 1899, t. **75**, p. 897) :



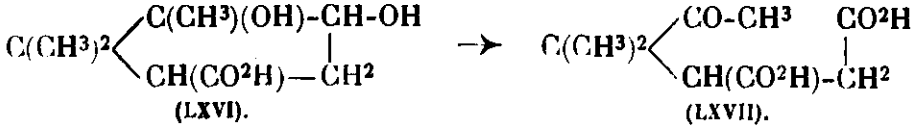
Les acides α-campholytique et α-campholénique subissent une transformation isomérique par chauffage avec les acides minéraux, en donnant, le premier, l'acide isolauronolique (LXIV), et l'autre, l'acide β-campholénique (LXV) :



Les constitutions de ces deux acides ont été établies par oxydation (Konigs et Meyer, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 3466; Perkin, *Chem. Soc.*, 1898, t. **73**, p. 802; Blanc, *C. R.*, 1900, t. **30**, p. 840; Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1896 (8), t. **19**, p. 565), et il ne peut pas y avoir de doute sur la similitude du mécanisme des transformations par lesquelles ils sont obtenus. Ces considérations suggèrent fortement la conservation de la formule (LVI) pour l'acide α-campholytique à cause de l'analogie avec la formule (LXI) de l'acide α-campholénique.

Examinées dans leur ensemble, les preuves existantes relatives à la structure de l'acide α-campholytique sont d'un caractère un peu ambigu, et par conséquent il serait avantageux d'appliquer à cet acide les méthodes employées dans l'étude des cas de tautomérie intra-annulaire décrits précédemment. Une étude approfondie des produits d'oxydation de l'acide α-campholytique dans diverses conditions expérimentales a été faite récemment par Chandrasena, Ingold et Thorpe (*Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1542).

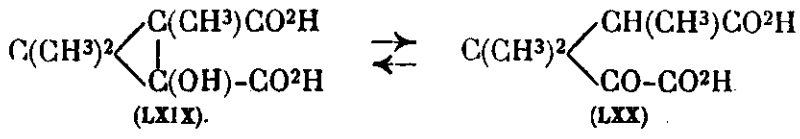
En oxydant l'acide α-campholytique par le permanganate alcalin, on a clairement mis en évidence sa structure non saturée, le principal produit obtenu étant l'acide dihydroxyhydro (LXVI) et l'acide δ-céto-β-carboxy-γ.γ-diméthylhexoïque (LXVII).



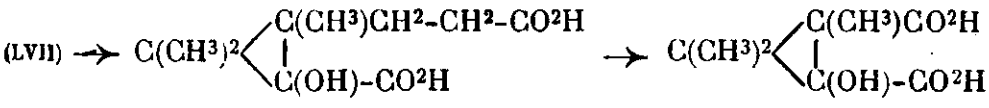
Des résultats semblables ont été obtenus avec le chlorate alcalin en présence de tétraoxyde d'osmium à 60°, mais dans cette circonstance on a obtenu une preuve plus certaine du mécanisme de l'oxydation, par l'isolement de l'acide α.α-diméthyltricarballylique (LXVIII) qui a été bien caractérisé par d'autres savants.

Cependant, quand l'acide α-campholytique est oxydé pendant plusieurs semaines par du chlorate acidifié froid et du tétraoxyde d'osmium, le produit de l'oxydation contient non seulement tous les acides cités ci-dessus, mais encore deux autres, dont la formation indique clairement l'existence dans la solution acide de l'individu ponté (LVII).

Un de ceux-ci est l'acide $C^8H^{12}O^5$, appelé habituellement acide de Balbiano et dont la constitution a été récemment établie par Kon, Stevenson et Thorpe (*Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. 654) qui ont montré que cette substance est un acide hydroxycyclopropanecarbonique, de formule (LXIX), en relation tautomérique avec son isomère à chaîne ouverte (LXX) et la modification lactonique de ce dernier :

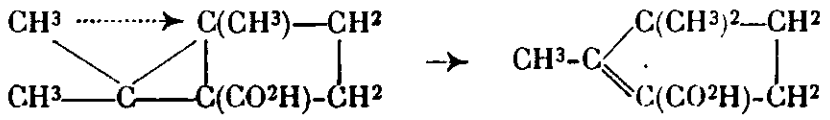


Il est tout de suite évident que ni le corps (LXIX), ni le corps (LXX), ne peuvent être représentés comme des produits d'oxydation directe de la formule à double liaison (LVI) de l'acide α-campholytique. D'autre part, l'acide cyclique hydroxylé (LXIX) est le produit d'oxydation normal de l'individu ponté (LVII) :

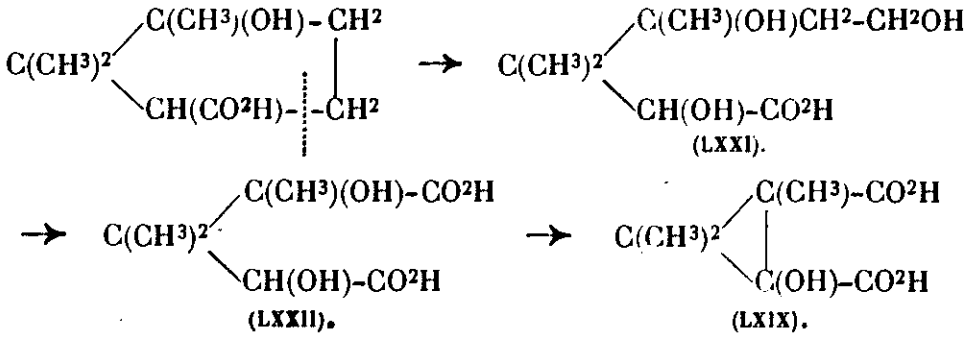


Il est significatif, en vue de l'influence bien connue des acides dans l'accélération de la transformation de l'acide α-campholytique en acide isolauronolique, que l'acide de Balbiano ne se produise pas, et en fait aucune preuve de l'existence de l'isomère ponté de l'acide α-campholytique n'a été obtenue par oxydation en solution alcaline. La transformation de l'acide α-campholytique en acide isolauronolique est très remarquable si on la considère du point de vue de la formule à double liaison pour l'acide α-campholytique; elle est, cependant, beaucoup plus facilement représentée à l'aide de la formule pontée (LVII) et au début de ces expériences, on a soutenu l'idée que l'acide campholytique se transformait en acide

isolauronolique au moyen de sa forme pontée en présence de réactifs acides :

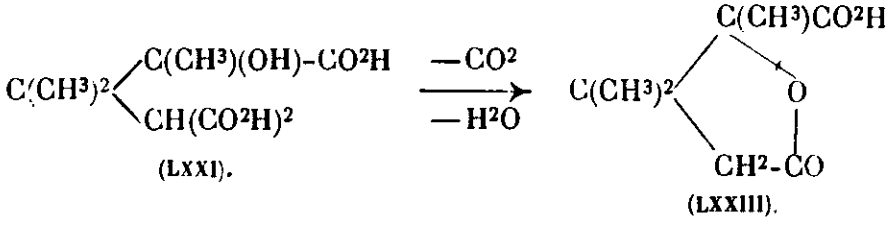


Bobinson (*Mem. Manchester Phil. Soc.*, 1920, t. **64**, II, p. 4) a cependant suggéré que la première partie du phénomène consistait en l'addition des éléments do l'eau à la formule à double liaison de l'acide campholytique. Il est évident que l'acide hydroxylé (LXXI) formé de cette façon est capable de s'oxyder (de la même façon que la forme pontée de l'acide campholytique) en donnant un acide dihydroxylé (LXXII) qui se transformera en la forme cyclique hydroxylée de l'acide de Balbiano (comparer Kon, Stevenson et Thorpe, *loc. cit.*) :



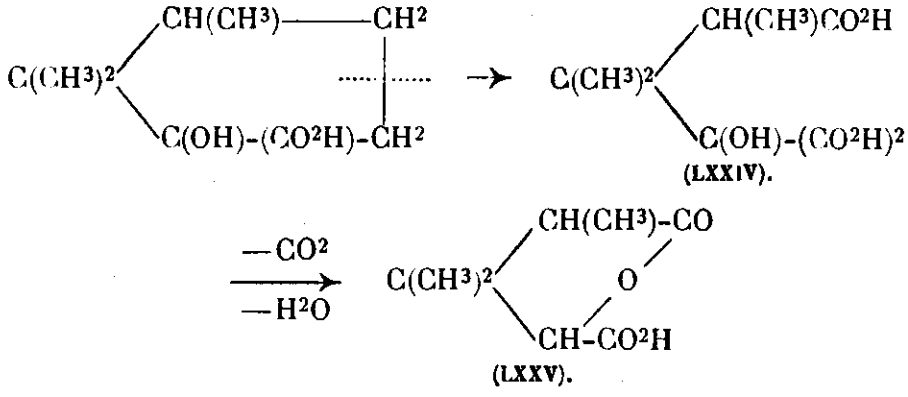
Il y avait donc évidemment deux voies par lesquelles l'acide de Balbiano s'obtenait par oxydation, et par conséquent il devenait nécessaire de décider entre elles. Ceci fut fait, et les résultats montrent clairement que, quelle que soit la vérité pour ce qui est de la transformation en acide isolauronolique, l'oxydation de l'acide α-campholytique ne peut pas être expliquée par un mécanisme qui dépende d'une addition préliminaire d'eau sur l'individu à double liaison comme l'avait suggéré Robinson.

L'acide hydroxylé (LXXI) est évidemment capable de s'oxyder en acide-lactone de composition $C^8H^{12}O^4$, dont la structure est représentée par la formule (LXXIII) :



Cet acide-lactone est, par conséquent, capable d'être obtenu à

partir de la forme à double liaison de l'acide campholytique par addition d'eau et oxydation. D'autre part, l'individu ponté peut donner, par une série correspondante de transformations, deux acides-lactones semblables qui correspondent aux deux façons dont la rupture hydrolytique se produit sur le pont. Suivant l'un des modes de rupture, le produit primaire serait l'acide hydroxylé (LXXI), et le produit final d'oxydation l'acide lactonique (LXXIII); suivant l'autre mode, le produit primaire serait l'acide hydroxylé isomère (LXXIV), et le produit final l'acide-lactone isomère (LXXV) :

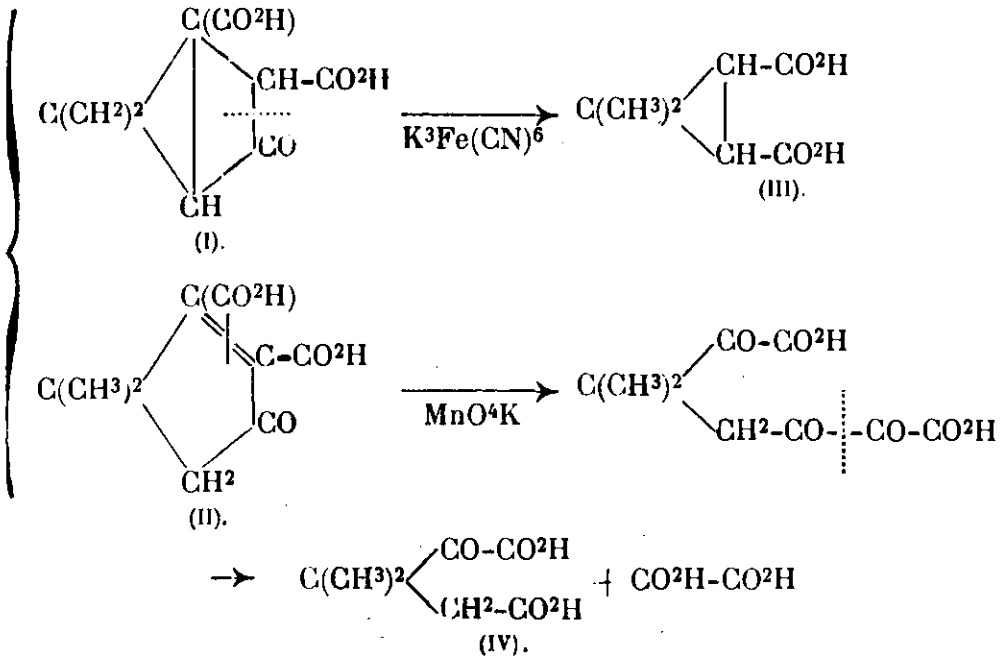


L'acide-lactone (LXXIII) peut être obtenu, par conséquent, à partir de l'une ou de l'autre des modifications de l'acide campholytique, mais l'acide-lactone (LXXV) ne s'obtient qu'à partir de la forme pontée. Les acides-lactones (LXXII) et (LXXV) sont connus et ont des propriétés semblables. Cependant on a montré, par comparaison directe avec un produit synthétique, que l'acide-lactone, obtenu en même temps que l'acide de Balbiano par oxydation de l'acide α-campholytique par le chlorate froid et le tétraoxyde d'osmium en sol. acide, a la structure (LXXV). La production de cet acide-lactone en même temps que l'acide de Balbiano ne laisse aucun doute sur l'existence en solution acide de la forme pontée de l'acide campholytique.

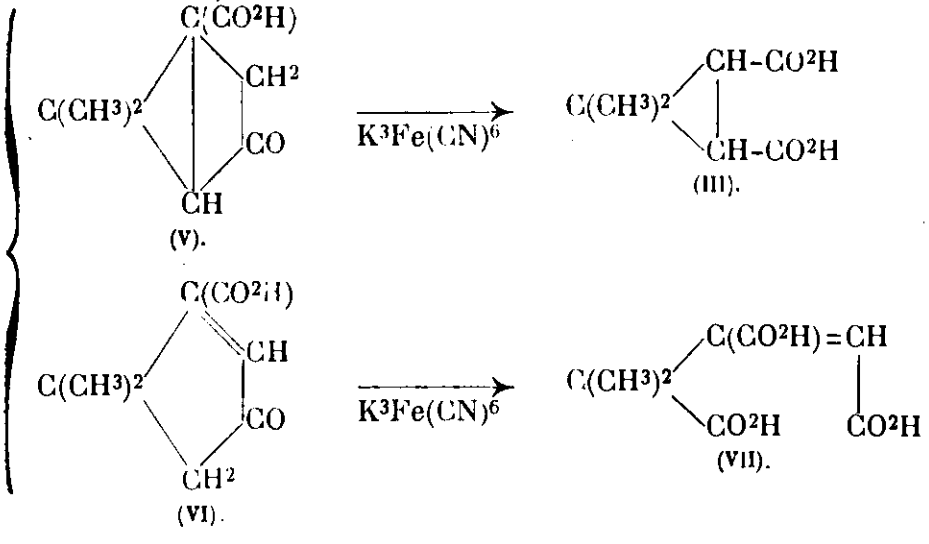
II. — Tautomérie sans migration d'un atome d'hydrogène.

La première des récentes séries de recherches sur ce type de tautomérie fut faite (Farmer et Ingold, *Chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. **1362**) en vue de la recherche de la constitution d'un acide, dont certaines des réactions sont exprimées par l'une ou l'autre des deux formules (I et II), qui, à première vue, ne semblent pas présenter de relations étroites. On a trouvé, par exemple, que par oxydation au ferricyanure froid, l'acide se comporte comme s'il

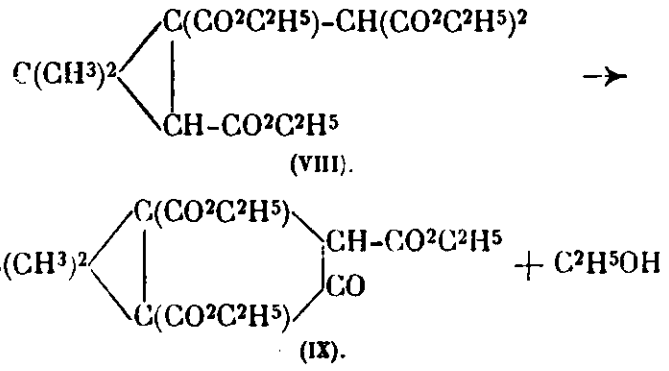
avait la formule (I), en donnant l'acide caronique (III), tandis que par oxydation au permanganate froid, il se rompt en acide céto-diméthylglutarique (IV) et en acide oxalique; cette réaction ne peut pas être simplement expliquée à l'aide de la formule (I) et est, au contraire, très facilement interprétée avec la formule (II) :



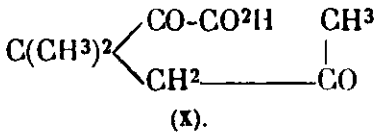
Un travail ultérieur (Farmer, Ingold et Thorpe, *Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. **128**) a montré que l'acide (V ou VI), dans lequel l'acide ci-dessus se transforme par l'élimination de CO^2, a des réactions qui ne peuvent s'interpréter par une formule unique; il donne, par exemple, en même temps l'acide caronique et l'acide diméthylaconitique en présence du même agent oxydant (ferricyanure) :



Dans ce cas, cependant, l'ambiguïté apparaît même dans la formation synthétique de la substance. Il faut rappeler que Perkin et Thorpe (*Chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 729) ont préparé les premiers l'éther (IX) en appliquant la réaction de Dieckmann à l'éther cyclopropanique (VIII) et que cet éther, par hydrolyse, donne successivement les acides cétoniques, monobasiques et bibasiques, dont l'oxydation vient d'être étudiée.

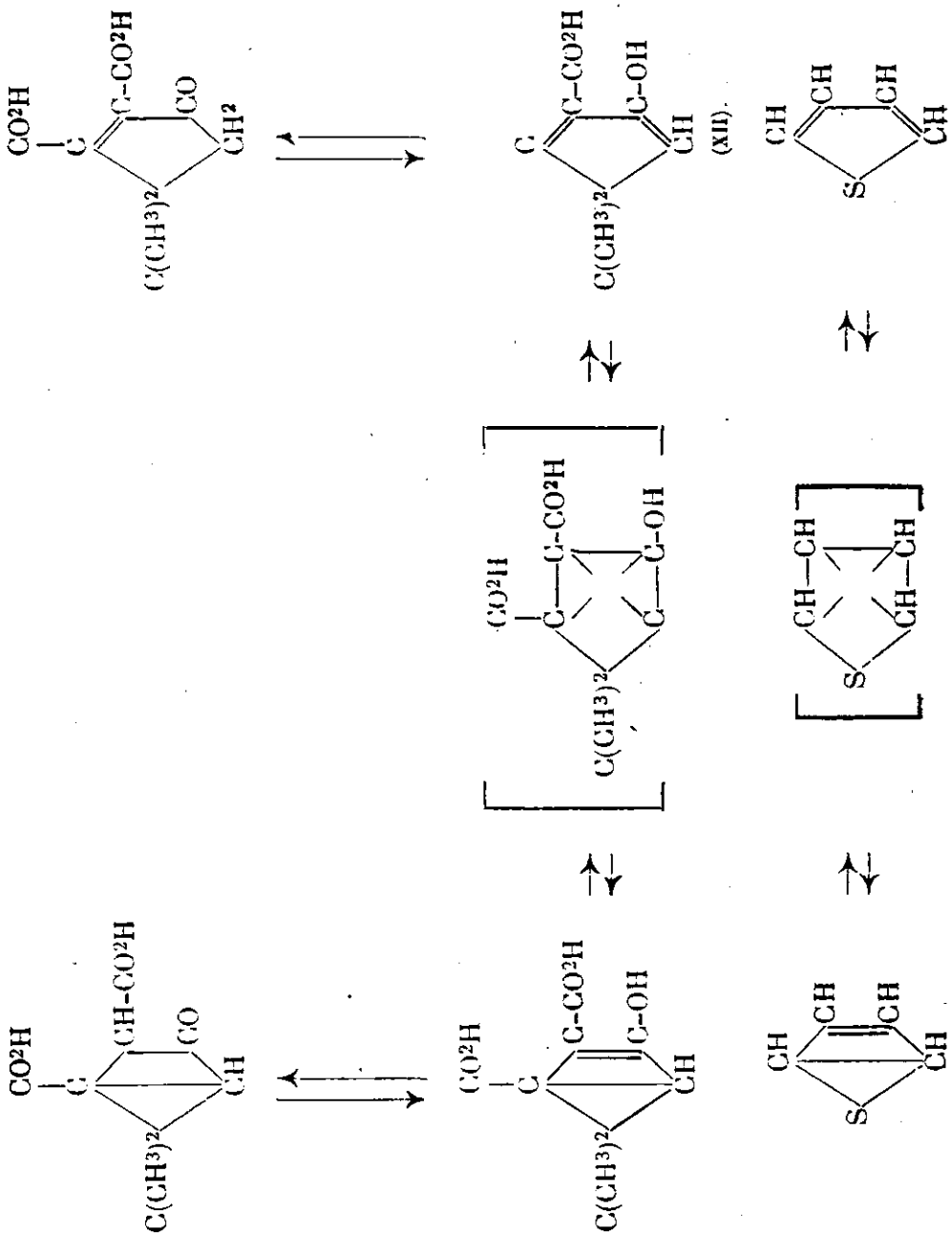


Toute cette série des réactions implique clairement une synthèse directe et rationnelle de la structure dicyclique. D'autre part, Toivonen (*Annalen*, 1919, t. 449, p. 176) a préparé le même acide monobasique par élimination interne d'eau dans l'acide dicétodiméthyhexanoïque (X), ce mode de formation indique nettement une structure monocyclique non saturée.



En présence de ces faits et d'autres du même caractère général, il semble n'y avoir aucun doute que certains acides pontés de la série du dicyclopentane sont capables de réagir comme s'ils étaient des isomères monocycliques non saturés et que toute la chimie de ces substances est faite de contradictions, état de choses qui, depuis l'étude classique de Baeyer sur l'exemple offert par l'isatine, a été d'une importance fondamentale dans le développement de la conception de tautomérie. Dans les exemples donnés, la tautomérie a un caractère intra-annulaire, et il est de la plus grande importance d'examiner les conditions qui influent sur l'échange de valences. Il est clair que la transformation de l'acide ponté (V), par exemple, en l'isomère non-saturé (VI) doit entraîner le passage d'un atome d'hydrogène au travers du noyau du cyclobutane de la position 2 à la position 4. La supposition la plus naturelle qui puisse être faite sur le mécanisme de cette

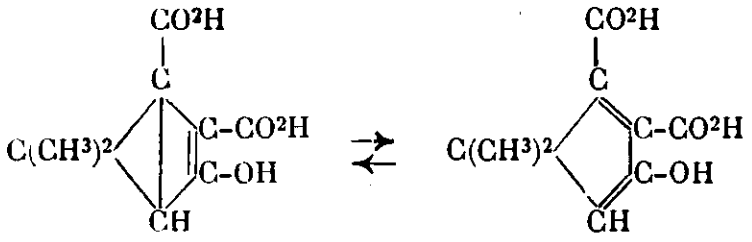
transformation, semble être que l'atome d'hydrogène mobile passe d'abord sur l'atome d'oxygène cétonique qui devient ainsi une sorte de marchepied. Le changement intra-annulaire réel a lieu, par conséquent, entre deux formes énoliques, qui sont de simples « isomères de valence » en relation l'un avec l'autre, et avec la phase intermédiaire hypothétique qui a été supposée pour mieux montrer l'échange de valence, à la manière de ces diverses



formules qui ont été proposées à différentes époques pour le thiophène et qui représentent très probablement les phases d'un équilibre.

L'adoption de cette explication non seulement simplifie beaucoup le caractère des transformations intra-annulaires qui doivent être admises, mais fait aussi comprendre le fait que la forme pontée semble être relativement plus stable dans le cas de l'acide bibasique (I ou II), que dans le cas de l'acide monobasique (V ou VI). On voit qu'il en est ainsi par diverses réactions; par exemple, l'acide monobasique donne un rendement plus faible en acide caronique; d'autre part, l'acide dicarbonique ne donne pas des quantités appréciables de dérivé oximiné quand on le traite par le chlorure de nitrosyle dans des conditions où le composé oximiné de l'acide monobasique est obtenu aisément; d'après les preuves résumées ci-dessous, le composé oximiné dérive de la modification à double liaison. Il est évident que la présence d'un groupement carboxyle dans la position 2 aura pour effet de stabiliser la phase pontée énolique puisque le composé est alors un acide substitué acétylacétique (β-hydroxycrotonique), et, ainsi, réduisant la stabilité de la variété énolique de la modification à double liaison, favorisera les réactions de la forme pontée (voir le schéma page précédente).

En effet, l'acide dicarbonique est une substance fortement énolique, et on a la preuve que les formes cétoniques (I et II) ne jouent pas un grand rôle dans la chimie de cette substance, qui peut être assimilée ainsi à un système intra-annulaire :



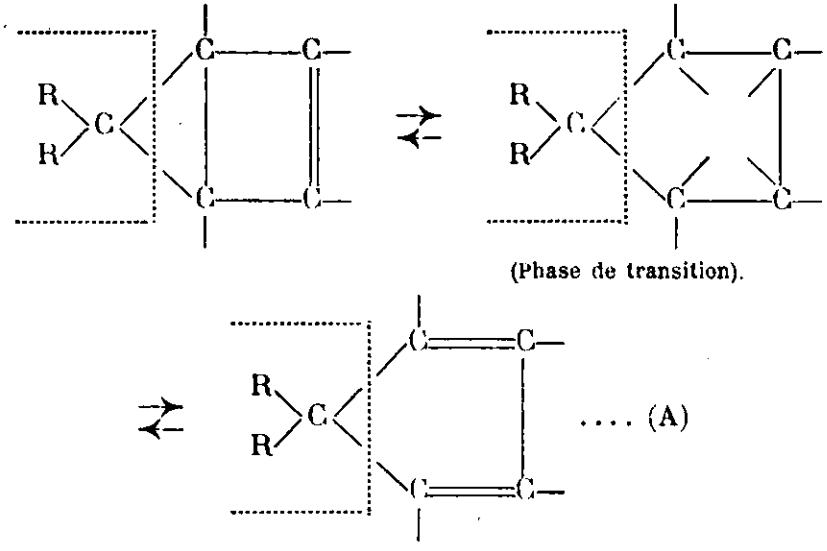
(XIII). (XIV).

Dans le cas de l'acide monobasique, cependant, les formes cétoniques doivent participer aux réactions et il est alors possible, dans ce cas, de supprimer la tautomérie intra-annulaire et de fixer la structure soit dans la forme pontée soit dans la forme à double liaison en écartant toute possibilité d'énolisation. Ainsi, si l'acide est traité par le chlore, il y a substitution, 3 atomes de chlore entrant dans le noyau à cinq carbones ; mais l'entrée du troisième déplace l'atome d'hydrogène mobile et donne naissance, par conséquent, à une cétone (XV) incapable de donner une forme énolique ; un examen de cette substance montre qu'elle possède une structure cyclique pontée statique. De même, si l'acide est

traité par le chlorure de nitrosyle, il se forme un groupement oximiné qui déplace l'atome d'hydrogène nécessaire pour la tautomérie céto-énolique ; la structure se trouve alors fixée dans sa forme monocyclique à double liaison (XVI).

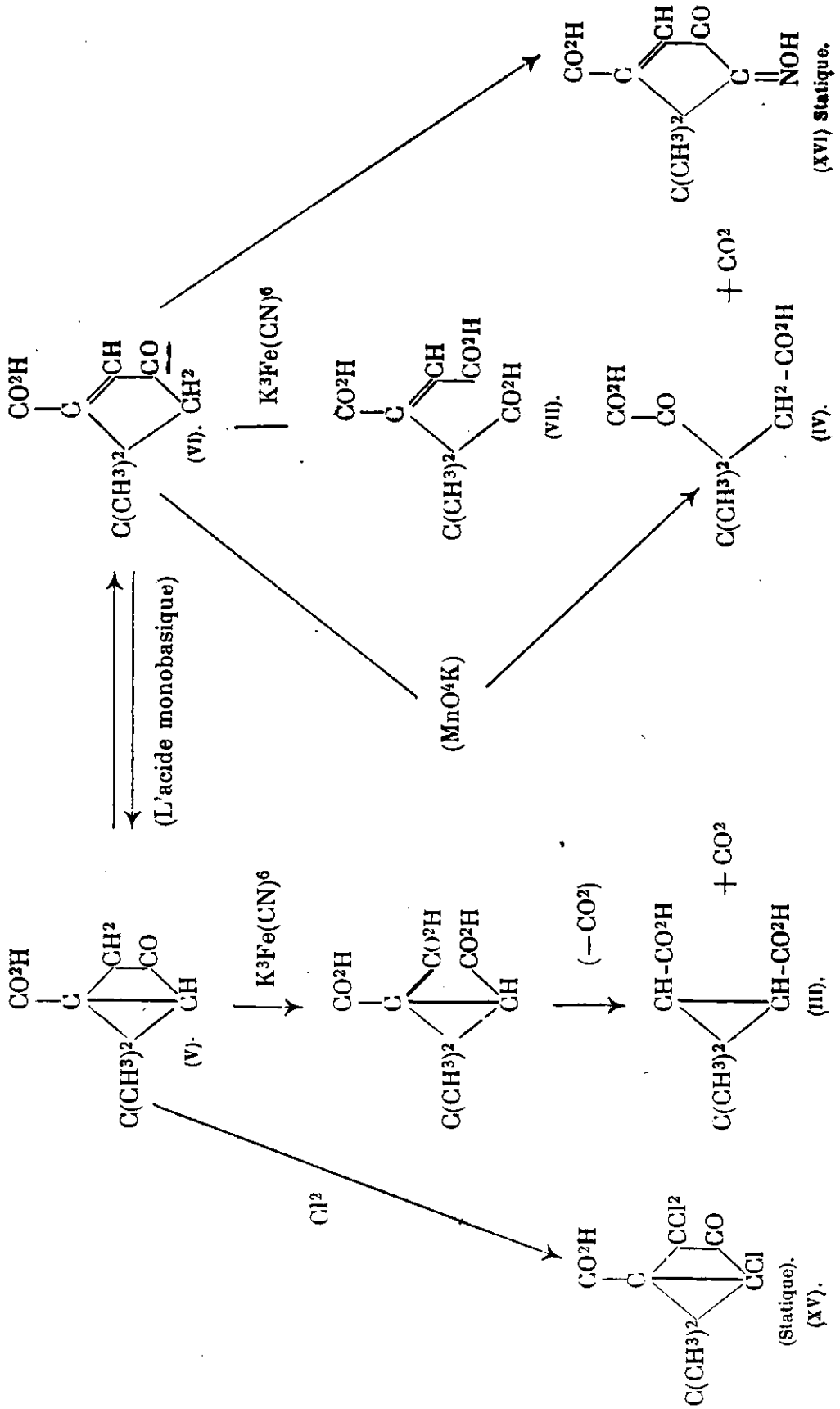
Le tableau (p. 1381) résume ces transformations.

En résumé, les substances étudiées précédemment sont dérivées d'un noyau qui est le représentant homocyclique de cette série de noyaux tautomères à cinq atomes dont le thiophène et le furane sont des exemples bien connus; les transformations de ces substances doivent être représentées dans chaque cas par deux phases tautomères, comprenant un mélange de valence à travers et dans le noyau à cinq atomes; et la réaction intra-annulaire est du type représenté par les formules suivantes pour le cas homocyclique :

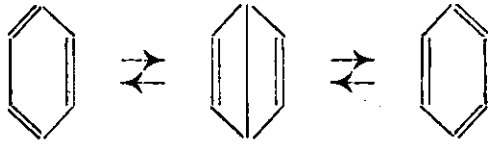


La phase « centrique » pour laquelle aucune preuve chimique n'existe, servant à aider à la compréhension de l'échange intra-annulaire de valence.

En regardant maintenant le type plus complexe offert par la tautomérie intra-annulaire des noyaux à 6 atomes : benzène, pyridine, etc., il est clair que le phénomène dirigeant les réactions des noyaux à cinq atomes doit, peut-être dans quelque condition plus avantageusement développée, influencer fondamentalement la production des caractéristiques de ces noyaux. Illustrée par des exemples sur le noyau benzénique, l'idée que nous croyons être la bonne est que, comme dans les séries à cinq carbones, il y a des phases à double liaison et à pont, la phase pontée représentée par une formule que Dewar proposa le premier comme une des sept formules possibles du benzène (*Proc. Roy. Soc. Edin.*, 1866-1867,

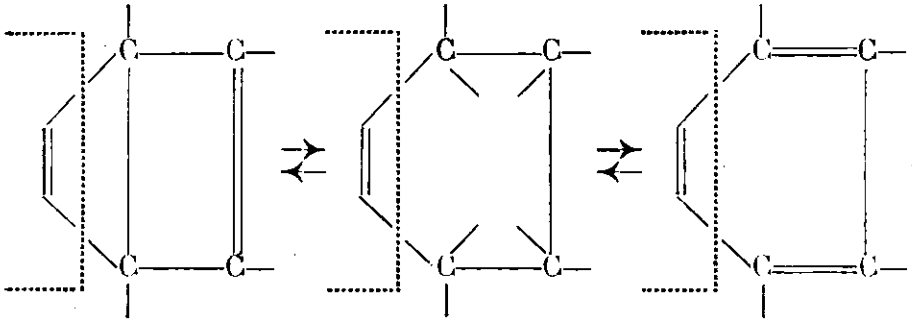

CO²H
C(CH³)²
CH²
CO
CH
(V).
(L'acide monobasique)
(VI).
K³Fe(CN)⁶
(MnO⁴K)
Cl²
(VII).
(IV).
+ CO²
(III).
(−CO²)
CO²H
CH-CO²H
CH-CO²H
CCl²
CCl
(Statique).
(XV).
(XVI) Statique.
NOH

t. **84**), occupant une position intermédiaire entre les deux phases à double liaison :



.... (B)

On sait, d'après les expériences sur les noyaux à cinq atomes, qu'un pont, de même qu'une double liaison, est un élément de non-saturation, de sorte que chacune des trois phases ci-dessus représente une chaîne fermée d'éléments non-saturés. En isolant de la double équation (B) le membre de droite et en le développant en introduisant une formule pour l'état de transition, nous obtenons l'équation (C) qui représente une partie de la transformation complète, et est précisément analogue à l'équation (A) représentant le phénomène dans la série à cinq carbones :



... (C)

La transformation complémentaire comprenant la portion du noyau sur la gauche des lignes pointillées est précisément analogue, et est celle qui correspond avec le membre de gauche de l'équation (B).

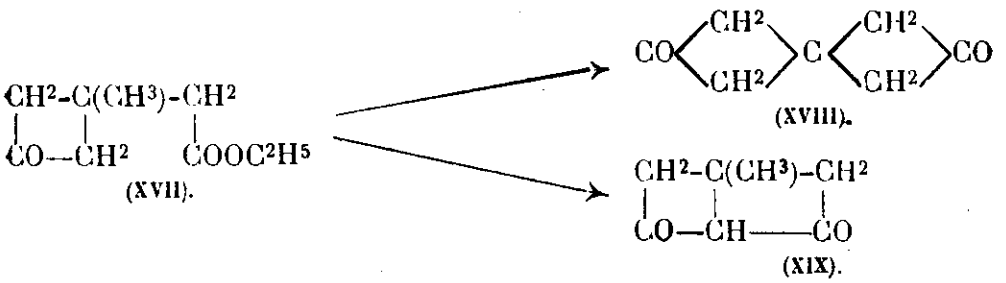
En un mot, le système intra-annulaire à cinq carbones constitue un modèle simple illustrant le réarrangement de la moitié du noyau benzénique (Ingold, *Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. **1133**).

Il était désirable d'instituer une série d'expériences dirigées dans le but d'accomplir une synthèse rationnelle de la forme pontée des noyaux aromatiques. Comme pour diverses raisons, la formule pontée de l'anthracène (cf. Ingold, *Chem. Soc.*, **1922**, t. **121**, p. **1145**) est moins facile à défendre que la formule pontée du benzène, il a été décidé de faire la synthèse d'un type caractéristique simple de dérivé benzénique, plutôt que d'une substance contenant un noyau composé, tel que celui de l'anthracène. Le point essentiel de ce projet fut, naturellement, de conduire l'opération par étapes successives, et en particulier de fermer les deux noyaux du cyclobutène dans des opérations séparées.

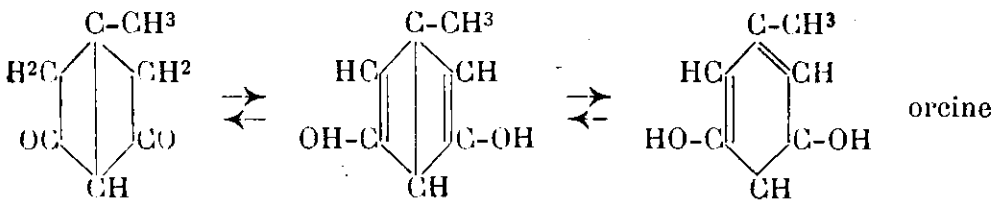
Il faut se rappeler que les substances à cinq carbones présentant la tautomérie intra-annulaire ont été préparées par Perkin et Thorpe (*loc. cit.*) par une méthode qui indique clairement la constitution pontée de la substance produite; le noyau du cyclobutane associé fut fermé par la condensation (Dieckmann) interne d'un dérivé du cyclopropane à chaîne latérale convenable. Il semble, par conséquent, que, si l'on pouvait préparer un dérivé du cyclobutène à chaîne latérale appropriée, il serait possible de fermer le deuxième noyau d'une manière semblable, et d'obtenir ainsi une structure à double noyau, qui d'après notre hypothèse serait la modification pontée du noyau benzénique.

La difficulté qui pendant longtemps a empêché l'exécution de cette expérience était la préparation d'un composé convenable du cyclobutène. Finalement, cependant, il a été possible d'isoler, des produits de l'action du sodium sur le β-méthylméthane-triacétate d'éthyle, un éther saturé dérivé de la cyclobutanone (XVII) qui donne facilement la réaction de Dieckmann avec élimination d'alcool éthylique.

Cette réaction peut avoir lieu de deux façons différentes, l'une conduit à la production d'une cétone spirane (XVIII) et l'autre à la formation d'une cétone à noyau ponté (XIX).



En réalité, la condensation a lieu de la deuxième façon à l'exclusion complète de la première. La cétone pontée est évidemment la forme cétonique de la modification pontée de l'orcine :



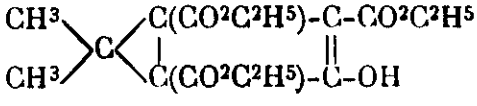
Le produit de la réaction a été de fait identifié comme étant de l'orcine, non seulement par comparaison avec un échantillon de cette substance, mais aussi par la préparation de divers dérivés caractéristiques.

Il est intéressant, maintenant, de revenir aux séries à cinq carbones et d'examiner à nouveau leurs propriétés à la lumière de l'interprétation que nous avons donnée des diverses particularités qui constituent le « caractère aromatique ».

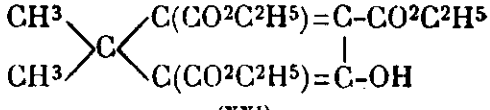
On doit s'attendre, en se fondant sur l'analogie entre le noyau aromatique et le prototype simple à cinq carbones, à ce que les composés de cette dernière espèce, pourvu que les conditions soient telles que la stabilité relative des phases à pont et à double liaison ressemble à celle des phases de Dewar et Kékulé pour le noyau du benzène, tendent à simuler des substances aromatiques possédant ces caractéristiques benzénoïdes particulières auxquelles on vient justement de faire allusion, — formation de corps analogues aux quinones, migration transannulaire de l'hydrogène, réactions de substitution, réactions de remplacements, etc.

Nous devons maintenant montrer qu'il est possible d'arranger la stabilité des phases des composés à cinq carbones de telle sorte que les composés simulent réellement à un degré très marqué les propriétés des composés aromatiques.

Les recherches qui ont été faites ces dernières années dans ce laboratoire, nous ont donné un certain nombre de moyens d'influencer la stabilité des phases dans tel sens que l'on désire. Si les groupements R dans les formules de l'équation (A) sont remplacés par d'autres groupements d'un volume plus ou moins grand, ou si l'atome de carbone qui est attaché aux deux groupements R, au lieu d'être attaché à des groupements séparés, est introduit dans un noyau d'un type donné, la déviation des valences qui s'ensuit affecte fondamentalement, pour des raisons bien établies par ailleurs, la distribution des tensions dans l'anneau à 5 carbones et, par conséquent la stabilité des phases. Les expériences précédemment décrites, concernant la tautomérie intra-annulaire des noyaux à cinq carbones, ont eu lieu avec une série de substances dérivant d'un éther hydroxylé acide, et toutes les transformations de cet éther peuvent être expliquées par l'une ou l'autre des deux formules (XX) et (XXI) :



(XX).



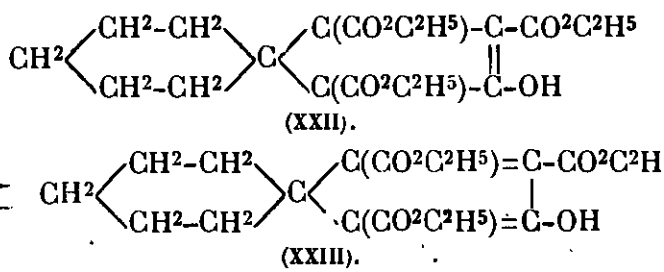
(XXI).

Le caractère le plus frappant de cette série de substances est la stabilité remarquable de la phase pontée, qui est telle qu'il est possible, en faisant très attention aux conditions expérimentales, d'oxyder certains composés en acide cyclopropane-carbo-

nique (acide caronique (III)), la liaison pontée subsistant bien qu'une portion considérable de la molécule ait été séparée par oxydation. Dans les séries aromatiques, d'autre part, la liaison pontée est le point où commence l'attaque des agents oxydants.

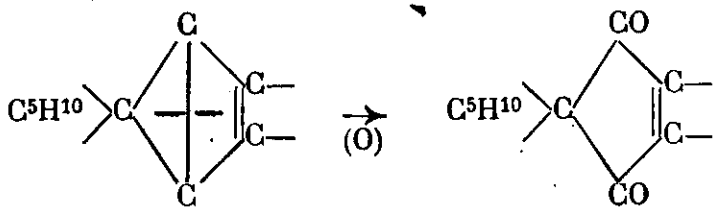
Par conséquent, pour le but proposé, il est nécessaire de choisir des moyens qui réduisent la stabilité de la phase pontée jusqu'au point où, comme dans les composés aromatiques, l'attaque des agents oxydants et autres commence sur le pont; de sorte que, par oxydation, par exemple, les dicétones cycliques **1-4**, analogues aux para-quinones, seront les premiers produits isolés.

La méthode qui se présente d'elle-même pour obtenir ce résultat consiste à remplacer les 2 groupements méthyle dans l'éther (XX, XXI) par des groupements plus lourds tels que le groupement méthyle-éthyle ou le résidu d'un noyau cyclohexanique; et, au début de nos expériences, nous avions déjà la preuve que les dérivés cyclohexaniques étaient tout à fait convenables pour cet objet; car il a été montré précédemment (Ingold et Thorpe, *Chem. Soc.*. 1919, t. **115**, p. 320) au point de vue théorique, que la liaison pontale dans les dérivés de l'éther (XXII, XXIII) est beaucoup plus faible que dans la série *gem*-diméthyle, et le fait a été confirmé (Ingold et Thorpe, *loc. cit.*, cf. Farmer, Ingold et Thorpe *loc. cit.*), pour ce qui est de la stabilité du pont envers les agents réducteurs, par des mesures quantitatives.



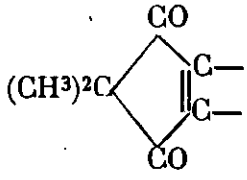
L'influence du noyau cyclohexanique, diminuant la stabilité du pont jusqu'au point où la structure devient si semblable à celle du noyau aromatique qu'il y a un parallélisme de propriétés, a été mise en évidence depuis le début des recherches (Ingold, Seeley et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 853). Les premières expériences ont eu pour objet de déterminer l'effet d'une rupture oxydante, et l'on a vu que dans les conditions où les composés pontés *gem*-diméthylés donnent l'acide cyclopropane-carbonique (III) (acide caronique), c'est-à-dire se rompent par oxydation en conservant le pont intact, les substances cyclohexaniques correspondantes ne donnent aucune trace d'ac. spirocyclopropane-carbonique analogue (XXVI) (acide bien connu et très stable),

mais donnent des dicétones 1-4 non-saturées du type (XXIV) de constitution analogue aux paraquinones :

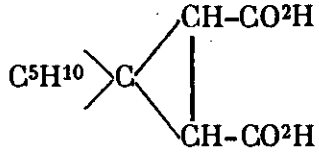


(XXIV).

De semblables dicétones-1-4 (XXV) de la série *gem*-diméthylée n'ont pas encore été isolées, le principal produit d'oxydation de la forme pontée étant l'acide caronique (III) :



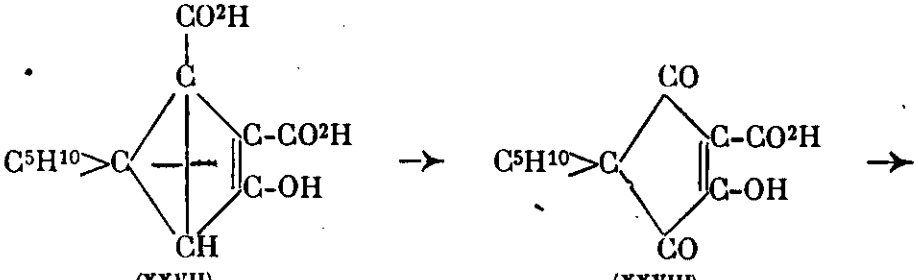
(XXV).



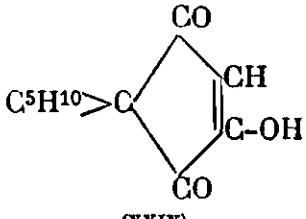
(XXVI).

Dans un travail expérimental peu étendu, on a rencontré sept cas où il y a formation de corps semblables aux quinones (type XXV); et leur production à partir de la phase pontée du noyau tautomère à cinq carbones est exactement semblable à la formation de la parabenzoquinone par rupture oxydante de la phase pontée du benzène. C'est le mode normal d'oxydation des phases pontées de ces substances.

Il n'est pas nécessaire d'entrer ici dans les détails des sept exemples. Les formules suivantes représentent un cas typique; l'acide hydroxylé (XXVII) est converti d'une façon pratiquement quantitative par le ferricyanure en des corps semblables aux quinones (XXVIII et XXIX) :

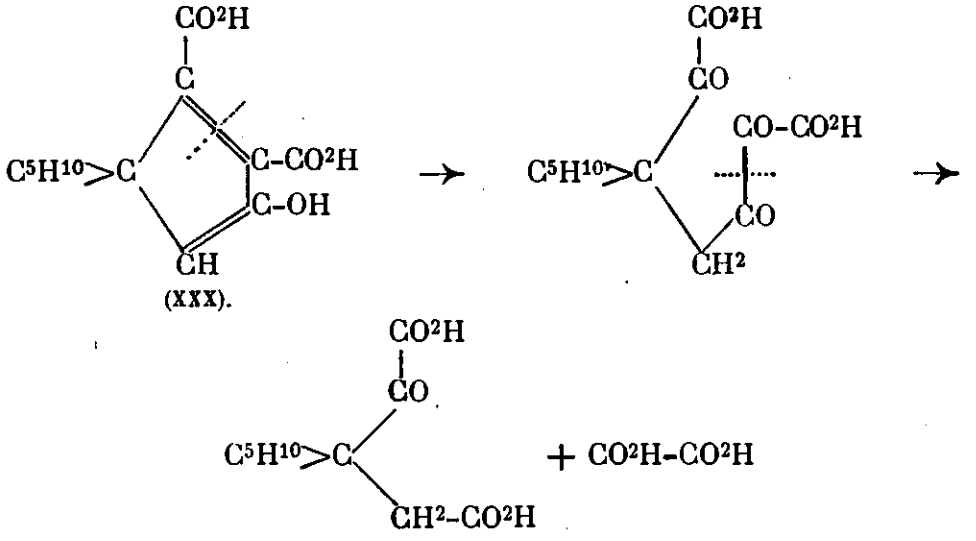


(XXVII). (XXVIII).

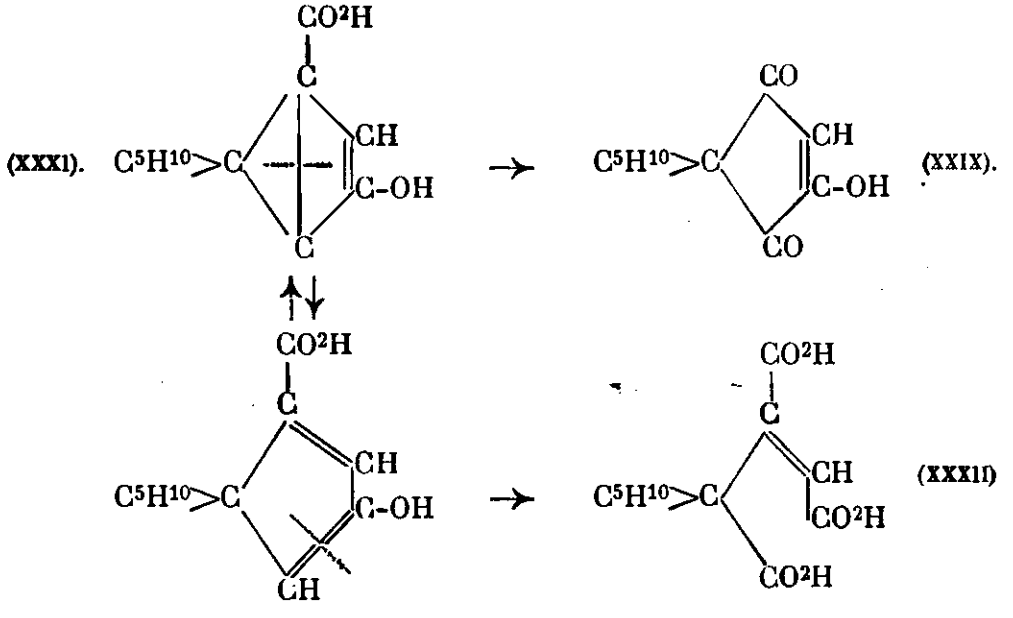


(XXIX).

Il est possible, naturellement, d'oxyder aussi la modification à double liaison, et, dans l'exemple donné, la meilleure manière d'observer la rupture oxydante de la formé à double liaison est de changer le réactif, en remplaçant le ferricyanure par le permanganate qui brise la double liaison (XXX) de la façon suivante :



Dans d'autres cas, il n'est pas nécessaire de changer de réactif, car il est possible d'obtenir en même temps les deux substances par l'action du même réactif, l'une provenant de la modification à double liaison et l'autre de la forme pontée du noyau tautomère. Un cas de cette espèce est exprimé par les formules qui suivent :

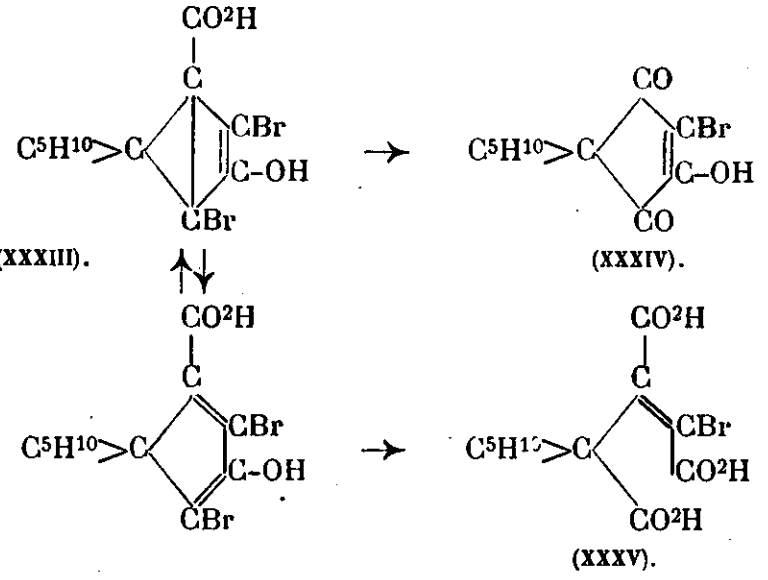


l'acide (XXXI) donnant avec un seul réactif un corps semblable

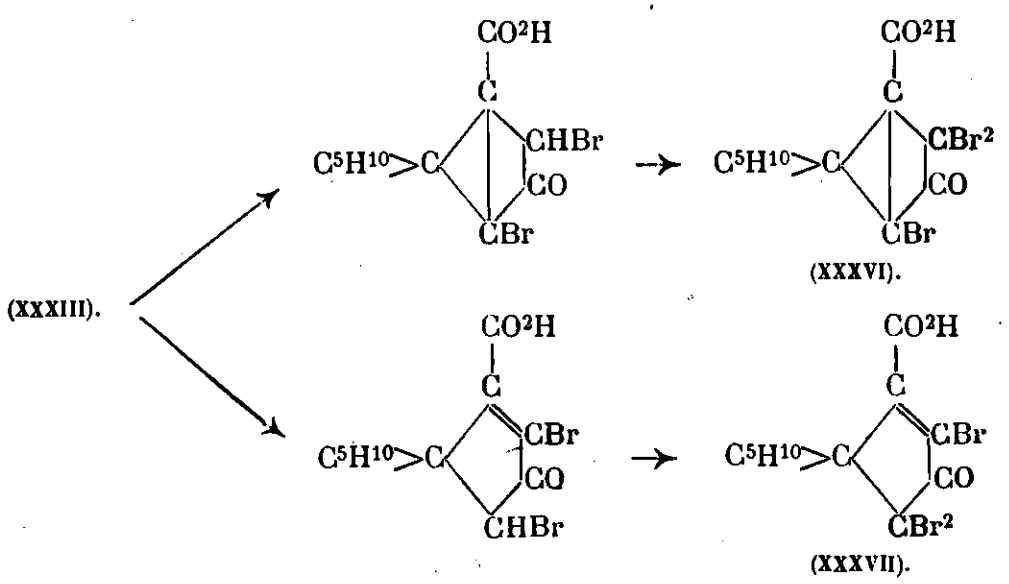
aux quinones (XXIX), produit évidemment par rupture et oxydation de la forme pontée, côte à côte avec un acide non saturé (XXXII) provenant d'une manière identique de la modification à double liaison.

L'analogie à laquelle nous avons été conduits entre le noyau dicyclopentanique et les noyaux hétérocycliques à 5 atomes, tels que le furane, le thiophène et le pyrrol, qui, à beaucoup d'égards, présentent un caractère aromatique, est limitée par leur manière de se comporter avec les halogènes. Comme chacun le sait, le furane et ses dérivés peuvent être halogénés dans des conditions soigneusement déterminées, mais ils ont une tendance marquée à former des produits d'addition qui peuvent être obtenus à la place des furanes halogénés de substitution, si on emploie un excès d'halogène ou si les conditions ne sont pas telles qu'il y ait élimination d'acide halohydriques. Les thiophènes, qui, plus que les furanes, ressemblent aux composés aromatiques par leurs propriétés générales, peuvent être halogénés facilement, et n'ont que peu de tendance à former des composés d'addition. Le noyau dicyclopentanique qui, si les facteurs dirigeant la stabilité relative des phases sont convenablement réglés, peuvent se rapprocher du noyau benzénique plus étroitement peut-être qu'aucun autre noyau à cinq atomes, présente une tendance remarquable à subir l'halogénation, de telle sorte que, dans tous les cas étudiés jusqu'ici, le traitement par des quantités convenables d'halogène dans presque n'importe quelles conditions conduit au remplacement successif, et finalement au remplacement complet de tous les atomes d'hydrogène du noyau. Il n'y a pas de doute que dans ces cas, comme dans la substitution des dérivés benzéniques, il doit se former des produits d'addition intermédiaires avec l'halogène, mais comme dans beaucoup de cas, ils ne peuvent être isolés, on doit conclure que, dans les deux séries, la tendance à la formation du noyau tautomère est telle qu'elle rend pratiquement instantanée l'élimination d'un acide halohydrique de toute substance à partir de laquelle le système intra-annulaire peut être produit par ce moyen.

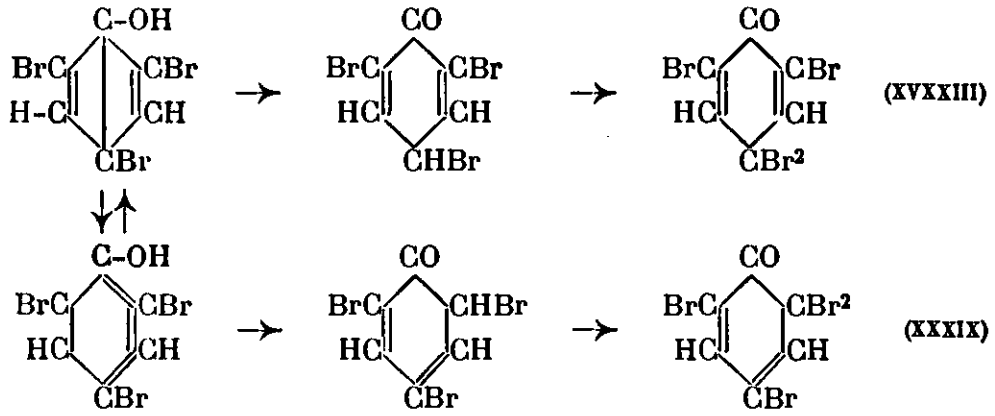
Il n'est pas nécessaire d'entrer dans les détails de la préparation et de l'orientation des divers composés halogénés qui ont été obtenus, et il suffira d'indiquer qu'ils montrent la même ambiguité de structure que les autres dérivés du noyau tautomère. Ainsi l'acide bromo-hydroxylé (XXXIII), par oxydation, donne une une dicétone 1.4 bromée (XXXIV) à côté d'un acide bromé non saturé (XXXV) :



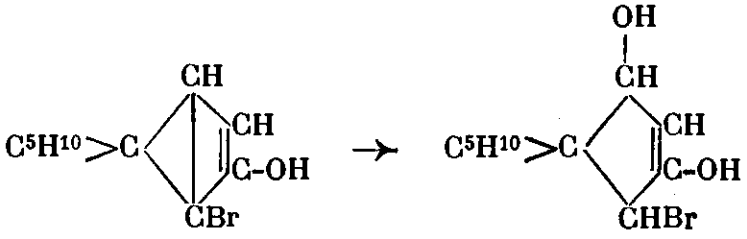
On verra que l'acide bromé ci-dessus est l'analogue, dans la série à cinq carbones, d'un phénol complètement bromé, et qu'il est impossible d'introduire du brome supplémentaire sans remplacer l'atome d'hydrogène dont dépendent les propriétés énoliques. Dès lors, si la substitution d'un troisième atome de brome est forcée, le système intra-annulaire doit se briser, la substance se transformant en cétone soit dans sa forme pontée ou dans celle à double liaison, et la cétone (quelle qu'elle soit) devient par substitution une tribromocétone qui est statique, et incapable soit d'énolisation, soit de tautomérie intra-annulaire. *A priori*, le produit final doit être l'une ou l'autre des cétones (XXXVI et XXXVII); l'étude de la réaction montre que c'est la cétone pontée (XXXVI) :



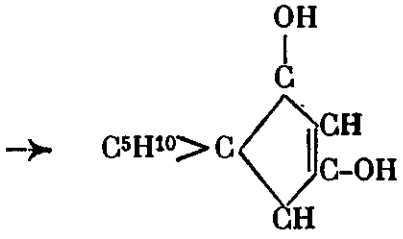
L'analogie avec le tribromophénol est évidente. Dans le tribromophénol, tous les atomes de brome qui peuvent entrer directement dans le noyau y sont déjà, et toute bromuration ultérieure implique une cétonisation forcée. Ainsi, le système intra-nucléaire doit se briser, les premiers produits de rupture étant, comme toujours, ortho ou paraquinonoïdes. L'atome d'hydrogène dont dépendent les propriétés phénoliques est remplacé et on obtient une tétrabromo-cétone. *A priori* cette cétone peut être l'une ou l'autre des cétones (XXXVIII) ou XXXIX) mais en réalité, on obtient la cétone (XXXVIII), la cétonisation ayant lieu comme dans l'exemple précédent uniquement au moyen de la forme pontée :



Quand un composé bromé de la série à cinq carbones est chauffé à l'ébullition avec un hydrate alcalin quelconque, il y a hydrolyse, le brome étant apparemment remplacé par un oxhydryle. Une étude approfondie des propriétés de ces produits montre cependant que le groupement oxhydryle ainsi introduit



(XL).



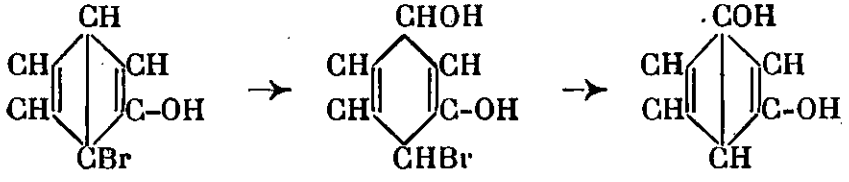
(XLI).

n'occupe pas la position qu'avait le brome, et que la réaction est complexe, comprenant l'addition d'eau soit sur la phase pontée, soit sur celle à double liaison, et une élimination subséquente d'acide bromhydrique. Voici un exemple : le composé bromo-1-2-hydroxylé (XI) donne finalement le composé dihydroxylé-1-3 (XLI) par élimination d'acide bromhydrique dans les positions 1-4.

Peut-être est-il admissible de comparer la réaction ci-dessus avec la formation de la résorcine par action des hydrates alcalins sur l'*o*-bromophénol. Comme chacun sait, la résorcine est produite à partir des *o*-, *m*- et *p*-bromophénols, et précédemment il semble n'y avoir eu aucune explication de ce curieux changement d'orientation. Un mécanisme semblable à celui adopté pour les exemples des corps à noyau à cinq carbones, fournira, cependant, une explication raisonnable, quoique l'exécution d'une réaction pour confirmer la véracité de cette vue présente de grandes difficultés.

Dans d'autres cas, qui ont été étudiés expérimentalement, l'introduction d'un groupement oxhydryle a lieu au moyen de la phase à double liaison, et la marche du phénomène est, peut-être, analogue à la formation de la résorcine à partir du *p*-bromophénol.

Il faut ajouter que le composé dihydroxylé-1.3 (XLI) obtenu dans ces réactions est semblable à beaucoup d'égards à la résorcine; il donne un sel disodé, un sel de fer coloré, et une série de colorants qui se copulent en sol. alcaline avec des bases aromatiques diazotées :



o-Bromophénol. Résorcine.

(The Imperial College of Science and Technology, South Kensington, Londres.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 113. — Colloïdes de deuxième ordre, par Casimir JABLCZYNSKI, avec collaboration de MM. M. FORDONSKI, R. FRANKOWSKI, J. LISIECKI et Mlle KLEIN.

(20.6.1923)

I. — Les suspensions des substances complètement insolubles dans l'eau, comme: le platine, l'or, les sulfures, etc., donnent des solutions colloïdales typiques. Leurs propriétés, universellement connues, peuvent être résumées comme suit : 1° ces solutions sont précipitées par les électrolytes ; la valeur du pouvoir de précipitation croît avec l'augmentation de la valence des ions ; 2° la vitesse de cette précipitation est excessivement grande et ne surpasse jamais quelques secondes ; 3° l'augmentation de la concentration des électrolytes, après avoir dépassé une certaine valeur, n'a pas d'influence sur la vitesse de coagulation du colloïde ; d'après Zsigmondy (1), par exemple, une solution colloïdale d'or est précipitée par une solution 0,05 n de chlorure de sodium dans l'espace de 7 secondes et par une solution 0,5 n dans le même laps de temps; 4° l'addition d'alcool etc., n'a presque pas d'influence sur la vitesse de coagulation; 5° la température, elle aussi, n'a qu'une influence insignifiante ; enfin 6° la présence d'un colloïde stabilisant, par exemple 0,1 0/0 de gomme arabique ou de gélatine, détruit complètement la propriété des colloïdes de se coaguler sous l'influence des électrolytes.

Nous appelons ces colloïdes *de premier ordre*. Leur coagulation résulte de la neutralisation des charges électriques des particules par les ions; déchargés, ils se heurtent et s'unissent en agrégats; le précipité se forme d'une façon purement mécanique.

II. — Les solutions colloïdales des corps plus ou moins solubles dans l'eau se comportent d'une façon complètement différente.

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1918, t. 92, p. 600.

Versons par exemple 5 cc. d'une solution 0,013 n de nitrate d'argent dans 5 cc. d'une solution de chlorure de potassium ; le liquide, d'abord à peine opalescent, devient, après 30-40 minutes, opaque, et dépose enfin lentement un précipité de chlorure d'argent. Malgré la présence du nitrate de potassium et d'un excès de chlorure de potassium, le colloïde subsiste longtemps et n'est pas précipité dans l'espace de quelques secondes, comme le sont les colloïdes de premier ordre.

L'augmentation de la température a une influence excessivement grande, presque comme dans les réactions chimiques ; l'addition d'ammoniaque agit pareillement ; enfin, la présence d'un colloïde stabilisant, ralentit seulement la vitesse et n'arrête pas la précipitation. La différence entre ces colloïdes et les précédents est tellement frappante, que nous proposons de les nommer *colloïdes de deuxième ordre.*

III. — L'explication des propriétés des colloïdes de deuxième ordre s'appuie sur des raisonnements complètement différents de ceux qui ont été appliqués aux colloïdes de premier ordre.

Nous connaissons bien le phénomène physique, que de petites gouttelettes d'eau couvrant les parois d'un vase clos se transforment au bout de quelques jours en grandes gouttes par voie de distillation, car la tension de la vapeur croît avec la diminution du diamètre des gouttes.

Un phénomène analogue se présente dans le cas du précipité de chlorure d'argent, mentionné ci-dessus. Ce précipité, au début, est formé de petits grains aux rayons différents ; peu à peu les grains plus petits, comme les plus solubles, disparaissent, tandis que les grains plus grands augmentent aux dépens des premiers jusqu'à ce qu'ils atteignent une grandeur suffisante à la précipitation. L'agent décisif dans ce phénomène est donc la *diffusion* de la substance des grains plus petits aux grains plus grands.

Partons de l'équation connue de la tension de la vapeur p sur la courbe du liquide, dont le rayon est égal à r :

$$p = p_0 + 2\frac{ag}{Gr} \qquad \text{(I)}$$

où p_0 exprime la tension de la vapeur sur la surface rectiligne ; g la densité de la vapeur ; G la densité du liquide et a la tension superficielle du liquide. Par l'application de la loi Mariotte-Gay Lussac on obtient l'équation :

$$p = p_0\left(1 + 2\frac{aM}{RTG}\cdot\frac{1}{r}\right) \qquad \text{(II)}$$

où M le poids moléculaire de la vapeur, R la constante des gaz, T la température.

En profitant de l'analogie entre le phénomène de l'évaporation et de la solubilité, on peut remplacer dans l'équation (II) les valeurs de la tension de vapeur p par la concentration c :

$$C = C_0 \left(1 + \frac{A}{r}\right) \qquad \text{(III)}$$

où c exprime la concentration de la solution autour d'un grain au rayon r, et C_0 la concentration au-dessus de la surface plane de cette substance. La grandeur A est invariable pour chaque substance.

La différence des concentrations autour des deux grains aux rayons r_1 et r_2 sera alors :

$$C_1 - C_2 = A_{CO} \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \qquad \text{(IV)}$$

A cause de la différence des concentrations, les grains plus grands augmentent au dépens des grains plus petits; le liquide devient de plus en plus opaque. La vitesse moyenne v de l'augmentation de l'opacité s'exprimera par la quantité de la substance Δx passée par diffusion dans le temps Δt :

$$V = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{k D}{Z^n} (C_1 - C_2) \qquad \text{(V)}$$

Cette vitesse doit être proportionnelle au coefficient de la diffusion D et à la différence des concentrations $(c_1\text{-}c_2)$ ainsi qu'inversement proportionnelle à la n-ième puissance de la distance moyenne entre les grains : z_n. Le coefficient k a une valeur constante si la température est variable.

Après l'introduction des valeurs $(c_1\text{-}c_2)$ de l'équation (IV) dans (V) nous arrivons finalement à l'équation :

$$V = \frac{\Delta X}{\Delta t} = K \frac{D}{Z^n} C_0 \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \qquad \text{(VI)}$$

Cette équation essentielle permet de déduire quelques conclusions, qui sont à vérifier expérimentalement. Voici quelques-unes d'elles :

a) Imaginons que tous les grains ont des rayons absolument identiques ; alors $v = o$; une solution pareille est absolument stable ; c'est sans doute le cas des solutions sursaturées ;

b) Plus la solution est diluée, c'est-à-dire plus les distances z

entre les grains sont grandes, plus la progression de l'opacité est lente ; c'est un fait bien connu dans la chimie analytique.

c) De deux corps ayant les coefficients k et D identiques, *c'est le corps le plus soluble qui est précipité le premier.* Voilà une conclusion inattendue et contraire aux conceptions régnantes jusqu'ici. Il semblerait évident que le précipité devrait se former d'autant plus vite qu'il est moins soluble, car son état de sursaturation est relativement plus grand. En réalité pourtant, nous observons le contraire ; à l'appui, je citerai la loi d'Ostwald : de deux modifications d'un corps (par exemple d'iodure de mercure) *c'est d'abord la modification la moins stable* (le HgI^2 jaune) qui se forme ; elle se transforme graduellement en modification stable — *moins* soluble (HgI^2 rouge).

d) Chaque addition de corps étrangers, qui font diminuer C_0, devrait ralentir la vitesse v de formation du précipité ; on peut le vérifier expérimentalement en ajoutant un des ions en excès, par exemple $Ag^{\cdot}$ ou Cl', à la solution colloïdale d'AgCl.

e) Des additions quelconques, qui augmentent C_0 accélèrent le processus de précipitation ; par exemple AgCl, par l'addition de l'ammoniaque.

IV. — *Mode opératoire.* Pour vérifier les conclusions précédentes, nous avons effectué une série de mesures avec des solutions colloïdales des sels d'argent, de plomb, ainsi que des mesures de la coagulation de l'acide silicique.

On mesurait notamment les périodes de temps Δt, pendant lesquelles les solutions colloïdales arrivaient au même degré d'opacité. L'opération consistait à mélanger rapidement dans une éprouvette 5 cc. d'une solution avec un volume égal d'une autre : par exemple $AgNO^3$ et KCl ; sur la paroi arrière de l'éprouvette se trouvait une raie noire sur fond blanc. Peu à peu le liquide se troublait ; après un temps Δt la raie disparaissait.

Cette période Δt inverse à la moyenne de la vitesse de l'augmentation de l'opacité (voir l'équation VI).

Ce simple néphélomètre permettait d'effectuer en même temps toute une série de 6 à 12 déterminations. La température extérieure se maintenait aux environs de 18°C ; une lampe électrique fut appliquée afin de maintenir des conditions d'éclairage identiques.

V. — *Mesures avec AgCl, AgBr, AgI en présence d'un excès des sels KCl, KBr, KI.* On employait toujours une solution

d'$AgNO^3$ au titre constant $0{,}010n$. On ajoutait à 5 cc. de cette solution 5 cc. d'une solution x-n d'un halogénure de potassium et on procédait comme ci-dessus. Voilà les moyennes des mesures des périodes du temps Δt pour chacun de ces sels d'argent :

TABLEAU I.

x-Norm. KCl, KBr ou Kl.....	0,010	0,011	0,013	0,015	
Pour AgCl dans Δt min.....	0,3	19,6	41,7	61,4	
Pour AgBr dans Δt min.....	0,6	1800	2500	1680	
Pour AgI dans Δt min.....	0,6	4260	3220	2430	
x-Norm KCl, KBr ou Kl	0,020	0,030	0,040	0,100	0,5
Pour AgCl dans Δt min.....	65,5	39,6	24,9	3,4	0
Pour AgBr dans Δt min.....	295	97	64	15	0
Pour AgI dans Δt min.....	1140	285	165	14,5	0

Le résultat de ces expériences est représenté par trois lignes reproduites sur le dessin (voir fig.) dont la marche est en général la même : Δt croît d'abord pour de faibles excès de sels, et puis décroît pour les plus grands.

Ceci s'explique d'une façon simple : 1° Les premiers excès des sels de potassium causent la diminution du degré d'ionisation d'AgCl, AgBr, et par conséquent aussi de C_0 : il résulte donc de l'équation (VI) que les périodes Δt doivent s'accroître; 2° de nouveaux excès de sels de potassium augmentent la solubilité d'AgCl, AgBr, AgI à cause de la formation des sels doubles, *instables en solution aqueuse* du type $KAgCl^2$, $KAgBr^2$, $KAgI^2$ (1), etc. La diffusion de grains à grains s'accomplit donc non seulement par les ions et les molécules non-ionisées des sels d'argent, mais aussi par les sels doubles ; la vitesse de diffusion augmente et les périodes Δt diminuent.

Des excès considérables, par exemple $0{,}5n$ de sels de potassium précipitent instantanément le colloïde. Ces résultats sont d'accord

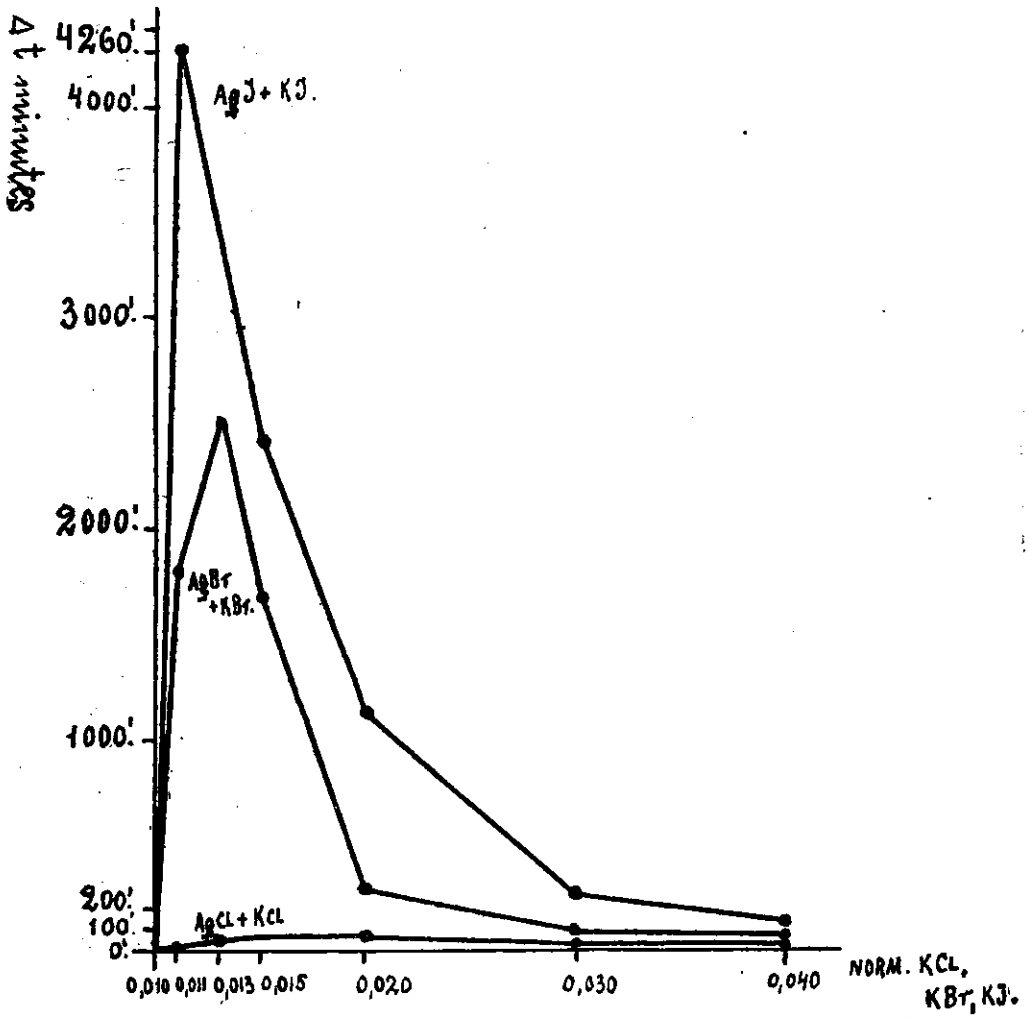
(1) BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, t. 34, p. 377.

avec les mesures de Whitby (1) sur la solubilité d'AgCl dans l'acide chlorhydrique dilué :

0 0/0 HCl	.....	0,00154 gr	AgCl dans	unlitre
1 —	.....	0,0002	—	—
5 —	.....	0,0033	—	—
10 —	.....	0,0555	—	—

Au commencement la solubilité diminue, puis elle augmente.

Comparons maintenant entre elles les lignes de précipitation d'AgCl, AgBr et AgI.



Les périodes Δt pour AgBr sont beaucoup plus grandes que pour AgCl, elles le sont encore plus pour AgI. Comme la grandeur de A (dans l'équation III) diffère peu pour ces composés $\left(\frac{M}{G}\right.$ ou le

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 67, p. 108.

volume d'une molécule-grammes est de 25,5 pour AgCl, 30 pour AgBr et 41,5 pour AgI), donc il faut attribuer les valeurs *les plus grandes* de Δt aux corps *à la plus petite solubilité*. Et, en effet, la solubilité d'AgCl est de $1,1 \times 10^{-5}$ molécule-grammes dans un litre d'eau; d'AgBr, 0.045×10^{-5} molécule-grammes et d'AgI, $0,0015 \times 10^{-5}$ molécule-grammes; *la conclusion du* § III *c est donc vérifiée*. Pour des sels encore moins solubles la ligne devrait monter encore davantage.

Nous constatons donc une différence fondamentale entre les colloïdes de premier et de deuxième ordre. Dans ceux-ci une petite quantité d'électrolyte fait précipiter le colloïde après quelques secondes; dans ceux-là, les mêmes quantités d'électrolyte *stabilisent* le colloïde pour plusieurs heures et même davantage.

VI. — *Additions de substances étrangères et influence de la température*. L'ammoniaque augmente la solubilité d'AgCl, formant avec lui des composés instables, dissociables par l'eau; d'après la conclusion du § III *c* l'addition d'ammoniaque devrait donc augmenter la vitesse de précipitation, c'est-à-dire diminuer Δt. Les données du tableau II confirment cette conclusion.

On ajoutait 5 cc. d'une solution $0,040n$ de NH^4Cl (1), contenant des quantités croissantes d'ammoniaque x-n, à 5 cc. d'une solution $0,010n$ d'$AgNO^3$.

TABLEAU II.

x-Norm. NH^3	0	0,0015	0,0030	0,0045	0,0060
Δt min.....	41	25	12	6	3

L'ammoniaque accélère considérablement l'augmentation de l'opacité. L'influence pareille, qu'elle exerce sur AgBr, est bien connue dans la fabrication des plaques photographiques.

L'addition d'alcool devrait avoir une influence contraire, c'est-à-à-dire ralentir la vitesse v, car il diminue le degré d'ionisation d'AgCl, ce qui entraine la diminution de la solubilité C_0, et en outre il abaisse le coefficient de diffusion D.

Les mesures confirment pleinement cette conclusion (voir tableau III).

On ajoutait 5 cc. d'une solution $0,050n$ KCl, contenant X 0/0 d'alcool, à 5 cc. d'une solution de $0,010n$ $AgNO^3$.

(1) Au lieu d'employer KCl on a pris NH^4Cl, pour éviter des cations différents.

TABLEAU III.

X 0/0 d'alcool.....	0	4,6	9,2	13,8	18,4	27,6
Δt min.....	17,5	20,5	22,5	24,8	26,8	30

L'influence de l'alcool est donc assez considérable ; l'augmentation de Δt est presque proportionnelle au pourcentage de l'alcool, tandis que dans la coagulation des colloïdes de premier ordre l'alcool n'a presque pas d'influence.

Cette différence apparaît d'une manière encore plus nette dans l'étude de l'influence de la température. La vitesse de la précipitation des colloïdes de premier ordre ne dépend presque pas de la température, tandis que pour les colloïdes de deuxième ordre cette vitesse augmente rapidement avec la température, comme nous l'apercevons dans le tableau IV.

On ajoutait à 5 cc. d'une solution de 0.010n d'$AgNO^3$ 5 cc. d'une solution 0,040n de NH^4Cl et on faisait les observations dans un thermostat.

TABLEAU IV.

Température.....	20°	30°	40°	50°
Δt min.....	38	19,5	9	4,5

Il est bien intéressant que l'augmentation de la vitesse de précipitation est égale à 100 0/0 pour chaque 10° C, c'est-à-dire autant que pour les réactions chimiques proprement dites. Cette augmentation résulte : de l'augmentation de la solubilité d'AgCl, de l'augmentation du coefficient de la diffusion et de l'augmentation de la solubilité des sels doubles, composés d'AgCl et d'NH^4Cl.

VII. — *Les mesures avec AgCl, AgBr et AgZ en présence d'un excès d'$AgNO^3$.* On peut prévoir que l'excès d'$AgNO^3$ agira de même que les excès de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium, car le premier excès des ions d'Ag diminuera d'abord la solubilité d'AgCl, AgBr, AgI et en même temps la vitesse de la précipitation; des additions grandissantes d'$AgNO^3$ augmenteront cette vitesse à cause de la formation des combinaisons doubles instables; il existe, par exemple, une combinaison $AgNO^3$.

AgBr (1), dissociable par l'eau. Ces prévisions ont été pleinement confirmées pour les expériences. On ajoutait 5 cc. d'une solution 0,010*n* de KCl, de KBr ou de Kl à 5 cc. d'une solution *x-n* d'$AgNO^3$. Les résultats moyens sont présentés dans le tableau V.

TABLEAU V.

x-Norm. $AgNO^3$.....	0,010	0,011	0,013	0,015	0,020	0,030	0,040
Pour AgCl Δt min...	0,2	18,8	33,6	44,4	51,1	63,0	41,8
Pour AgBr Δt min..	0,3	447	670	425	328	235	149
Pour AgI Δt min....	0,2	182	272	140	96	17	7

On y aperçoit que Δt pour chacun de ces trois sels d'argent atteint un maximum pour descendre ensuite, d'une façon analogue, aux expériences du tableau I.

Par l'addition des excès d'$AgNO^3$ de plus en plus croissants on arrive à abaisser Δt presque à zéro. Il est caractéristique que la ligne d'AgI est située *entre* les lignes d'AgCl et AgBr, tandis qu'elle devrait au contraire être au-dessus d'elle comme nous l'avons obtenu en présence des excès de sels de potassium (voir tableau I).

Ce résultat inattendu n'est nullement en contradiction avec les suppositions théoriques : quoique AgI est le moins soluble de ces trois sels dans l'eau pure, il est relativement le plus soluble dans une solution d'$AgNO^3$ et il y forme des sels doubles instables AgI. $2AgNO^3$ et AgI.$AgNO^3$, bien connus (2). Hellwig (3) calcula que la faculté de former ces sels doubles dans la série des halogénures d'argent présente la proportion suivante : AgI : AgBr : AgCl = 445 : 2 : 1. Il n'est donc pas étonnant que dans ces conditions C_0 et par conséquent aussi la vitesse de l'augmentation de l'opacité sera plus grand pour AgI que pour AgBr.

VIII. — *L'addition de gélatine.* Nous avons constaté dans les expériences ci-dessus que de petits excès de KCl, KBr, HI ou $AgNO^3$ stabilisent les colloïdes d'AgCl, AgBr, AgI. Lottermoser (4), qui avait examiné ce phénomène d'un autre point de vue,

(1) MOISSAN, *Traité de ch. min.*, t. 5, p. 570.
(2) MOISSAN, *Traité de ch. min.*, t. 5, p. 570.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. 25, p. 182.
(4) *Journ. f. prakt. Ch.* [2], 1903, t. 68, p. 341 et 1905, t. 72, p. 39; *Zeit. physik. Ch.*, 1910, t. 70, p. 239.

l'expliquait par une combinaison des anions de Cl', de Br' et de I' avec les particules du colloïde, d'où provenait une charge négative; cette charge augmenterait alors la stabilité du colloïde. Le cation Ag·, chargeant les particules positivement, agirait de même. Au point où dans la solution il n'y a d'excès ni d'anions Cl', Br' ou I' ni du cation Ag·, les particules restant neutres se coagulent *mécaniquement* en gros grains; le colloïde se précipite momentanément.

Cette explication, apparemment si simple, ne nous paraît pas tout de même juste, car elle ne donne pas d'explication suffisante de la vitesse d'augmentation de l'opacité dans la gélatine. Pour vérifier laquelle des deux thèses est juste : celle de Lottermoser ou la nôtre, nous avons ajouté de la gélatine aux solutions avant la réaction, car la gélatine écarte toute possibilité d'une coagulation mécanique du colloïde. D'après Zsigmondy, une présence de 0,1 0/0 de gomme arabique est quelques centaines de fois supérieure à la quantité du colloïde stabilisant, nécessaire pour préserver les suspensions de l'influence coagulatrice de l'électrolyte.

Nous avons effectué les expériences en mélangeant 10 cc. d'une solution aqueuse de gélatine à 1 0/0, 5 cc. d'une solution de KCl et 5 cc. d'une solution d'$AgNO^3$; cela faisait en tout 0,5 0/0 de gélatine, c'est-à-dire une quantité cinq fois plus grande que celle dont usait Zsigmondy. On fit les mesures dans un thermostat à eau à la température $\pm$ 25°C.

Dans le tableau VI, nous présentons les résultats obtenus avec l'excès de KCl; dans le tableau VII, avec l'excès d'$AgNO^3$.

TABLEAU VI (avec l'excès de KCl).

10 cc. de 1 0/0 de gélatine + 5 cc. de 0,05 norm. $AgNO^3$ + 5 cc. d'*x*-norm. KCl.

x-norm. KCl..	0,05	0,06	0,08	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00
Δt min.....	2	20	43	38,5	17,5	15	10,5	4,5

TABLEAU VII (avec l'excès d'$AgNO^3$).

10 cc. de 1 0/0 de gélatine + 5 cc. de *x*-norm. $AgNO^3$ + 5 cc. de 0,05 norm. KCl.

x-norm. $AgNO^3$	0,05	0,06	0,08	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00
Δt min.....	2	86,5	137	120	58,5	43,5	39,5	33

Les deux courbes ont conservé la forme typique, la même que dans les expériences effectuées sans addition de gélatine. L'explication de Lottermoser doit être décidément rejetée, car l'action « stabilisante » de l'excès des sels de potassium ou de nitrate d'argent est sans importance en présence de la gélatine. L'égalité de la marche de deux courbes (en présence et en absence de la gélatine) ne peut être expliquée d'une manière satisfaisante que par la théorie de diffusion.

IX. — *Mesures avec le chromate de plomb.* Il est connu que les ions bivalents, par exemple $Pb^{\cdot\cdot}$, exercent sur les colloïdes de premier ordre une influence coagulante beaucoup plus forte que les ions monovalents. Il faudrait donc s'attendre à la précipitation presque momentanée des colloïdes de deuxième ordre par l'excès d'un ion bivalent, si la thèse mécanique seule entrait en jeu : la coagulation des particules s'effectuerait alors par l'influence neutralisante des ions. Les mesures avec le chromate de plomb ont prouvé que ce n'est pas le cas.

On additionnait une solution d'acétate de plomb d'une solution de chromate de potassium en prenant un excès soit d'un sel, soit d'un autre ; il en résultait un colloïde magnifique de chromate de plomb ; la solution d'abord transparente, se troublait peu à peu et couvrait enfin la raie noire. (Voir les tableaux ci-contre.)

La marche de la courbe est parfaitement la même que pour les ions monovalents ; de petits excès des ions $Pb^{\cdot\cdot}$ ou CrO_4'' abaissent la solubilité C_0 du chromate de plomb et diminuent la vitesse v; des excès plus grands accélèrent le processus par l'augmentation de C_0 (par la formation des combinaisons doubles, instables).

Nous ajouterons, en outre, que les anions trivalents $Fe(CN)_6'''$ et quadrivalents $(Fe)CN)_6''''$ exercent une influence parfaitement analogue sur les solutions colloïdales de ferro- et ferri-cyanures d'argent.

X. — *La coagulation de l'acide silicique.* Il est connu depuis bien longtemps que la solution de silicate de soude versée dans un excès d'acide, par exemple de l'acide chlorhydrique, ne se coagule qu'après un temps plus ou moins long. Des mesures exactes sur la vitesse de cette coagulation ont été effectuées par Flemming (1), qui arriva à la conclusion que l'excès des ions $H^{\cdot}$, exerçant une action catalytique, diminue la vitesse de coagulation ; rappelons toutefois que la même explication fut déjà donnée par

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1902, t. 41, p. 427.

Graham (1). Par contre Jordis (2) voit l'action stabilisante d'un excès d'acide dans sa combinaison chimique avec l'acide silicique ; ce point de vue n'éoarte pourtant pas la question : pourquoi une telle solution se coagule-t-elle quand même après un certain temps? Aucune des conceptions actuelles n'y donnent de réponse satisfaisante.

TABLEAU VIII (avec l'excès de chromate de potassium).

On versait rapidement 5 cc. d'une solution de 0,005 norm. de 1/2 molécule d'acétate de plomb dans 5 cc. d'une solution de *x*-norm. de 1/2 molécule de K^2CrO^4.

x-norm. 1/2 K^2CrO^4	0,0050	0,0055	0,0065	0,0080	0,010
Δt min	4	62	300	1380	1980
x-norm. 1/2 K^2CrO^4	0,015	0,020	0,050	0,100	1,00
Δt min	1380	720	90	3	0

TABLEAU IX (avec l'excès d'acétate de plomb).

On versait rapidement 5 cc. d'une solution de 0,005 norm. de 1/2 molélécule de K^2CrO^4 dans 5 cc. d'une solution de *x*-norm. de 1/2 molécule de $Pb(C^2H^3O^2)^2$.

x-norm. 1/2 $Pb(C^2H^3O^2)^2$	0,005	0,006	0,008	0,010	0,015
Δt min	4	7	10	26	53
x-norm. 1/2 $Pb(C^2H^3O^2)^2$	0,020	0,023	0,027	0,030	0,050
Δt min	67	40	10	8	0

Nous avons reconnu la possibilité d'expliquer ce phénomène par la théorie de diffusion.

Nous donnerons d'abord les résultats des expériences. On versait rapidement 10 cc. de silicate de soude, contenant $0^{gr},3067$ de SiO^2, dans 10 cc. d'une solution *x-n* d'acide chlorhydrique ; le tout

(1) *Ann. Chem.*, 1862, t. **121**, p. 1, et 1864, t. **123**, p. 539,
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **44**, p. 200.

se trouvait dans une éprouvette, dans laquelle se mouvait automatiquement un piston muni d'une plaquette ronde en porcelaine perforée. Le moment de la formation du gel d'une certaine consistance (toujours la même) se manifestait par l'arrêt de la plaque. Dans le tableau X sont présentées les moyennes des périodes de temps Δt de la solidification du gel.

TABLEAU X.

x-norm. HCl		0,927	0,931	0,945	0,954	0,962	0,968
Δt min		1,62	1,72	3,20	7,71	20,25	90,1
x-norm. HCl	0,970	0,973	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Δt min	211	10740	42300	22550	4060	1140	417

La marche de la courbe est tout à fait normale ; elle monte d'abord, arrive au maximum, pour descendre ensuite. Il faut donner à ce phénomène l'explication suivante : l'acide silicique formé (ayant probablement la formule H^4SiO^4) contenu dans le liquide sous la forme d'un colloïde fortement hydraté a d'abord des grains différents ; il se transforme ensuite par voie de diffusion. Au moment où les grains grandissent de plus en plus dans les sphères d'attractions mutuelles, la formation du gel commence. Un petit excès des ions $H^{\cdot}$, provoquant un fort abaissement de l'ionisation de l'acide silicique, diminue aussi sa solubilité : les périodes Δt croissent ; de grands excès de $H^{\cdot}$ dissolvent cet acide en formant des produits instables et augmentent par là la solubilité ; les périodes Δt diminuent. Une telle influence des ions d'$H^{\cdot}$ s'expliquerait par la faible solubilité de l'acide silicique et son petit degré d'ionisation. Il est facile à remarquer que, pour une concentration voisine de 0,968 n HCl, la courbe s'élève lentement. C'est la présence du carbonate de sodium dans les solutions du silicate de sodium qui en est la cause. L'acide carbonique formé (se décomposant partiellement) donne beaucoup moins d'ions $H^{\cdot}$ que l'acide chlorhydrique. Nous ajouterons encore que pareillement à HCl agit aussi l'acide lactique, seulement d'une façon beaucoup plus faible ; do même l'acide acétique, dont le faible degré de ionisation est cause que c'est pour une concentration de 10 normalités de CH^3COOH seulement que Δt monte à 2990 minutes

XI. — Dans ce bref exposé des résultats obtenus, dont les plus importants seulement pouvaient être mentionnés, nous apercevons une différence profonde entre les solutions colloïdales de premier et de deuxième ordre; les expériences en présence de la gélatine sont surtout concluantes (voir § VIII). Il n'est pourtant pas possible de délimiter *nettement* ces deux phénomènes, car des différences purement quantitatives de solubilité entrent en jeu; dans tous les cas, pour les colloïdes de deuxième ordre, c'est le principe de diffusion de grain à grain qui joue un rôle dominant.

A mesure que la solubilité du précipité augmente, le colloïde s'éloigne du type des colloïdes de premier ordre.

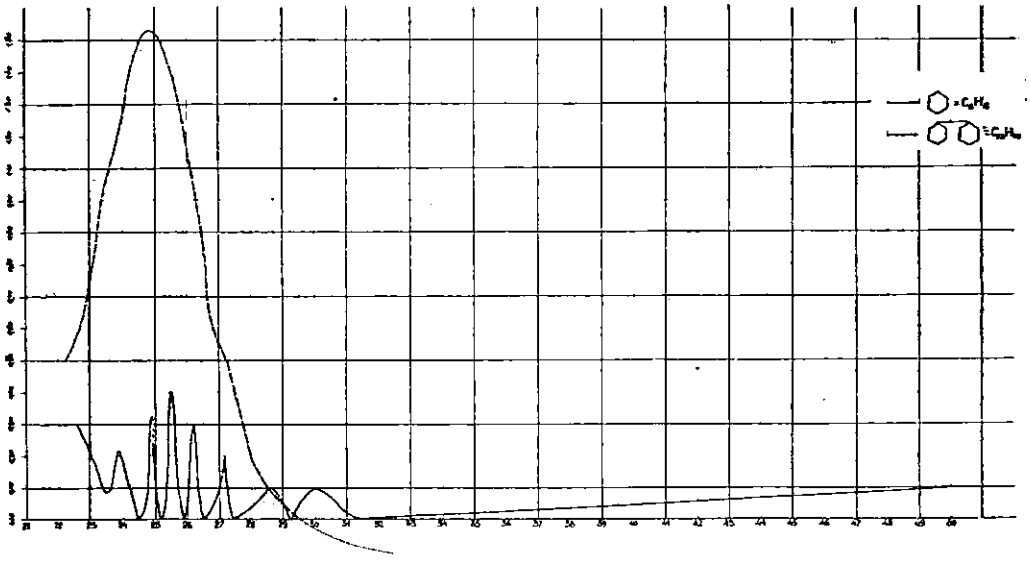
Nous avons une chaîne ininterrompue de solutions colloïdales des corps complètement insolubles jusqu'aux solutions proprement dites; existe-t-il une possibilité de nouer ces deux états extrêmes? Je le crois, et la voie y conduit par les solutions colloïdales de deuxième ordre.

(Université de Varsovie, Institut de Chimie minérale.)

N° 114. — Les coefficients d'extinction des hydrocarbures aromatiques; (1) par L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ.

(25.7.1923.)

Les recherches de l'un de nous sur l'absorption de la lumière par les chlorophylles, la matière colorante du sang et les dérivés



de ces substances ont mis en évidence l'intérêt qu'il y a à connaî-

(1) Présenté dans la séance du 9 juillet de l'Académie polonaise des sciences et des lettres.

LES COEFFICIENTS des hydrocarbures

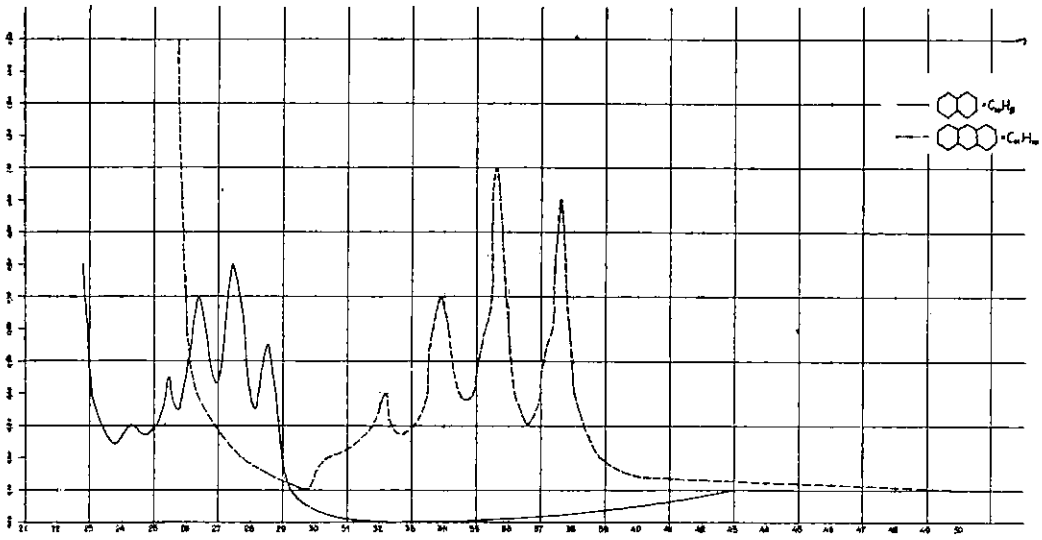
Benzène.....	Naphtalène...	Diphényle....	Anthracène..	Phénanthrène.	Chrysène.....		
1 cm	»	»	»	»	»		
$\frac{1}{10000}$	»	»	»	»	»	Concentration : mol. par litre	
alcool absol.	»	»	»	»	»	Solvent	
						$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$	$\mu\mu$
							210
							215
							220
		0,5550					225
0,2000	0,4750	0,7450		1,0700	1,4750		230
0,0750	0,2775	1,0725		1,5200	1,2425		235
0,1800	0,2650	1,2625			1,5200		240
0,0075	0,2850	1,4950					245
0,1250	0,2900						250
0,4000	0,4425	1,4000					255
0,0550	0,4460	1,1550	0,5900	1,5250			260
0,0050	0,6775	0,8675	0,3600	1,2475			265
0,0900	0,4400	0,5500	0,2800	0,8950			270
0,0075	0,8000	0,3875	0,2200	0,9600	1,5000		275
0,0400	0,4000	0,1900	0,1750	0,7000	1,0675		280
0,0950	0,5040	0,1050	0,1420	0,4200	0,9550		285
0,0400	0.1750	0,0500	0,1175	0,4800	0,8450		290
0,0450	0,0830	0,0000	0,1050	0,6100	1,0875		295
0,0975	0,0550		0,1250	0,1050	0,7950		300

D'EXTINCTION aromatiques

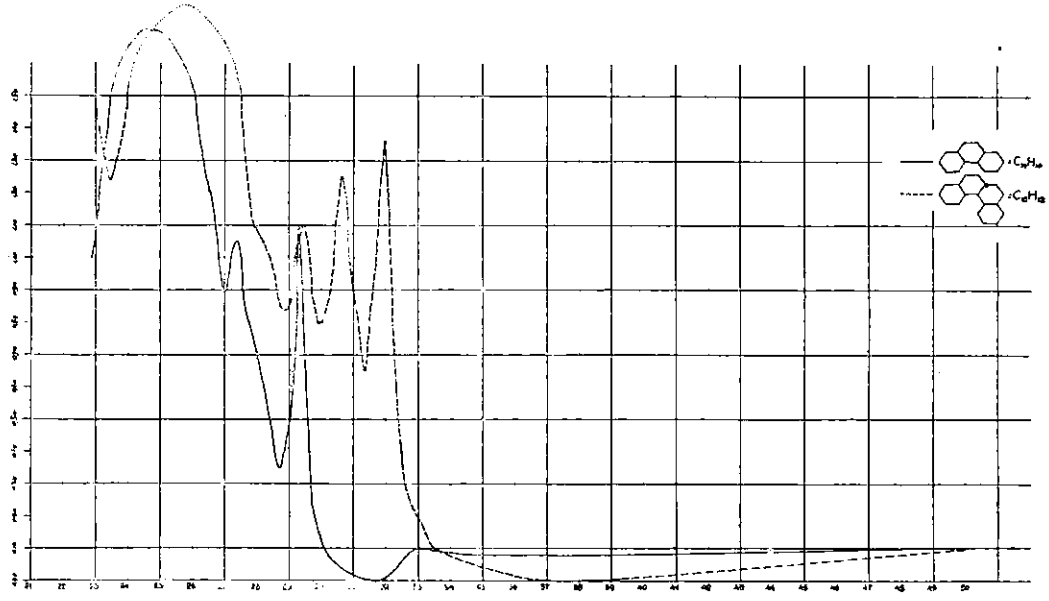
$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$$

1,1600	0,0550	0,2100		0,0350	0,0600	305
0,9000	0,0250	0,2375		0,0200	0,0100	310
0,7650	0,0050	0,2635		0,0100	0,0000	315
1,3200	0,0050	0,3400		0,0050	0,0025	320
0,4100	0,0425	0,2875		0,0010	0,0050	325
0.1900	0,1000	0,2850		0,0000	0,0075	330
0,0950	0,0850	0,4250		0,0010	0,0100	335
0,0640	0,0775	0,6700		0,0050	0,0150	340
0,0450	0,0750	0,3950		0,0075	0,0175	345
0.0275	0,0740	0,4500		0,0100	0,0190	350
0.0150	0,0745	1,0150		0,0175	0,0200	355
0,0075	0,0750	0,6000		0,0210	0,0225	360
0,0025	0,0755	0,3125		0,0275	0,0240	365
0,0000	0.0760	0.4000		0,0325	0,0250	370
0.0025	0,0765	0,9075		0,0375	0,0275	375
0,0035	0.0770	0,4250		0,0425	0,0300	380
0,0050	0.0775	0,2600		0,0475	0,0350	385
0,0075	0.0780	0,1850		0,0540	0.0375	390
0,0125	0.0790	0,1600		0,0600	0,0400	395
0,0150	0,0800	0,1460		0,0650	0,0425	400
0,0190	0,0820	0,1380		0,0700	0,0450	405
0,0240	0.0830	0.1340		0,0775	0,0475	410
0.0275	0.0850	0,1300		0,0825	0,0500	415
0,0300	0.0875	0,1275		0,0900	0,0525	420
0.0340	0.0875	0,1250		0,0950	0,0550	425
0,0375	0,0890	0,1240		0,1000	0.0575	430
0.0420	0,0900	0,1225			0,0600	435
0,0450	0,0910	0,1200			0,0630	440
0,0500	0,0925	0,1175			0,0650	445
0,0550	0,0940	0,1150			0,0680	450
0,0600	0.0950	0,1125			0,0700	455
0,0650	0,0970	0,1100			0,0750	460
0,0700	0,0990	0,1100			0,0775	465
0,0750	0.1000	0,1090			0,0800	470
0,0750		0,1080			0,0830	475
0.0780		0,1060			0,0870	480
0.0810		0,1040			0,0900	485
0,0890		0,1025			0,0950	490
0,0950		0,1010			0,0975	495
0,1000		0,1000			0,1000	500

tre les spectres d'absorption des corps importants au point de vue de la physiologie. Les recherches précédentes avaient un carac-



tère surtout qualitatif et ce n'est que dans quelques cas peu nombreux que l'on a déterminé les coefficients d'absorption dans la partie visible du spectre au moyen de l'appareil de Kœnig et Martens. Jusqu'à présent l'absorption de la lumière a été étudiée sur-



tout au point de vue qualitatif par la méthode de Hartley et ce n'est que dans ces derniers temps, grâce aux efforts de Henri et Bielecki que la période des recherches quantitatives dans ce domaine a commencé. Dans cette note nous faisons connaître les

résultats obtenus par la méthode de Hilger à l'aide de l'appareil dit « photomètre à secteur ». Pour le moment nous n'avons étudié que des représentants des hydrocarbures aromatiques, à savoir : le benzène, le naphtalène, le diphényle, l'anthracène, le phénantrène et le chrysène ; on peut obtenir ces corps à l'état pur avec une facilité relative. Nos recherches ont permis de déterminer exactement le degré de sensibilité de la méthode Hilger. Nous réservons la description de cette méthode et celle de la façon d'opérer que nous avons adoptée pour un prochain travail, en nous bornant actuellement à faire connaître les valeurs des coefficients d'extinctions pour des solutions dans l'alcool à 1/10000 de mol. Les autres indications nécessaires se trouvent dans le tableau ci-joint.

N° 115. — Étude sur le bitume de Judée. I. La sensibilisation à la lumière du bitume comme fonction de son degré de dispersité, par J. ERRERA.

(23.5.1923.)

On désigne sous le nom de bitume (1) un mélange brun noir, inflammable et fusible de corps que l'on trouve dans la nature. Ce sont des hydrocarbures renfermant du soufre et de minimes quantités d'oxygène et d'azote.

Le fait que le bitume se trouve dans des régions pétrolifères où se dégage de l'hydrogène sulfuré a fait naître l'hypothèse que ce seraient des produits de transformation par sulfuration des pétroles.

Le bitume est sensible à la lumière : J. N. Niepce, au début du XIXe siècle, étendit sur une plaque métallique une couche mince d'une solution de bitume dans de l'essence de lavande : il l'exposa à la lumière et s'aperçut que les parties insolées devenaient insolubles dans certains dissolvants habituels tandis que les points non exposés avaient conservés leur solubilité primitive.

Composition chimique du bitume et sa sensibilisation.

Par dissolution fractionnée d'abord dans l'alcool bouillant, puis dans l'éther par reprise du résidu dans le chloroforme, Kayser (2)

(1) P. Gödrich, *Phot. Korr.*, Vienne, 1915 juin, juillet ; *Lab. Calmels*, le procédé VIII année, n° 2, février 1906 ; E. Graefe, *Enzyklopedie der Tech Chem.*, 1914, t. 1, p. 622.

(2) Kaiser, *Untersuchung über natürliche Asphalte*, 1879.

a isolé trois composant du bitume qu'il appelle α, β et γ-bitumes, auxquels il assigne des formules moléculaires différentes à pourcentage croissant de soufre :

	État physique.	Pourcentage de soufre.	Formule.
α-Bitume	Consistance oléagineuse	0/0 7	$C^{32}H^{46}S$
β-Bitume	Subst. résineuse solide noire, fondant vers 60°	10	$C^{64}H^{92}S^{3}$
γ-Bitume	Aspect analogue, fondant vers 156°	13	$C^{32}H^{42}S^{2}$

Seul le γ-bitume est réellement sensible à la lumière. Dans les bitumes de Judée et de la Trinité, qui sont les meilleurs pour les opérations photographiques, il y a respectivement 52 0/0 et 38 0/0 de γ-bitume.

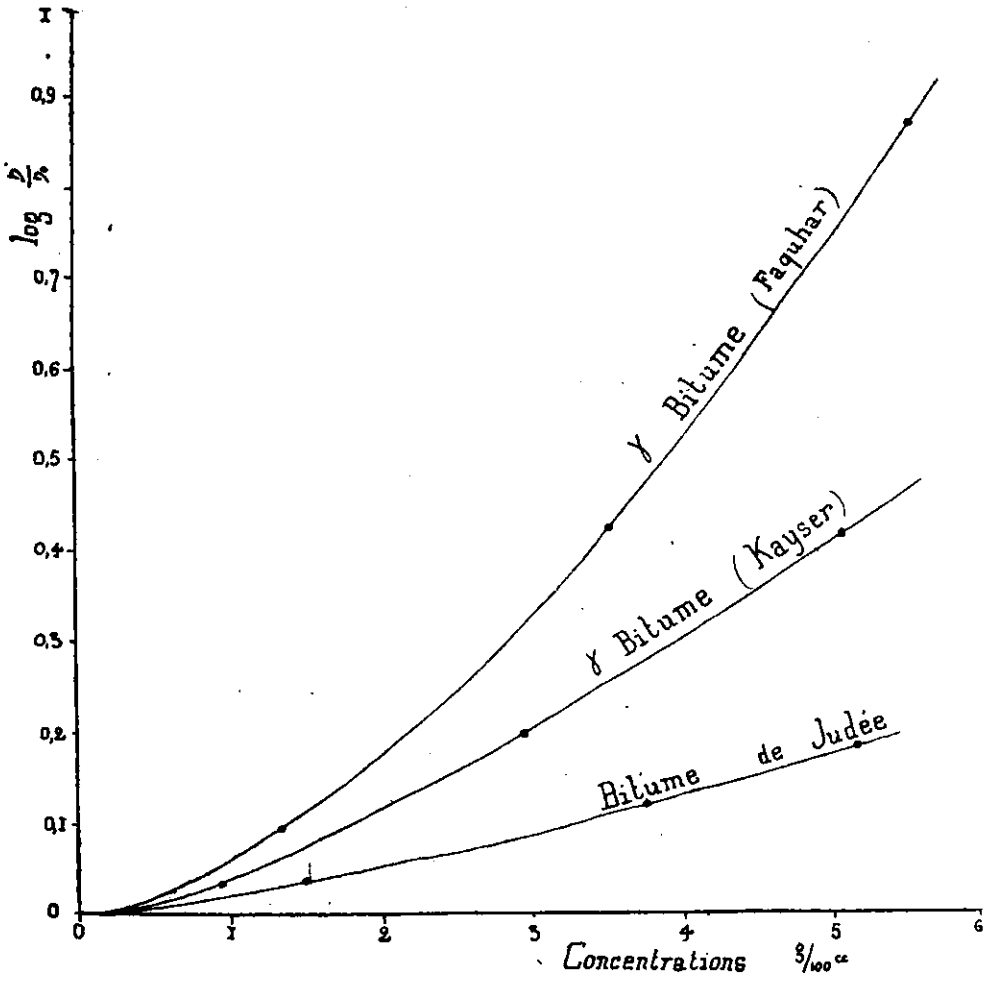
En partant des travaux de Kaiser, il y avait deux voies permettant d'augmenter la sensibilité du bitume : 1° en isolant le bitume par dissolution fractionnée comme ci-dessus, ou encore, comme variante, en dissolvant d'abord la masse entière dans le chloroforme et en précipitant le γ-bitume par l'éther (procédé Farquhar); 2° en transformant par sulfuration les parties inactives (α et β-bitume) en γ-bitume sensible (procédé Valenta) (1).

La solution de bitume au point de vue colloïdal. — Nous avons tenté d'analyser le bitume au point de vue colloïdal. Nous sommes partis d'un produit dit « Bitume de Judée véritable » et nous avons extrait par les procédés Kayser et Farquhar le γ-bitume. Le produit d'origine et les deux bitumes obtenus ont ensuite été dissous dans du benzène purifié par cristallisations. Pour enlever les impuretés non solubles (sables, argile, etc.) nous avons centrifugé ces solutions. Pour déterminer le degré de dispersité des solutions de bitume brut et de γ-bitume, nous les avons ultrafiltré et fait des mesures de viscosité et de cryoscopie.

Viscosité. — Nous savons que dans les solutions colloïdales à caractère « plus solvatisé », là donc où dans l'équilibre entre la phase dispersée et le solvant la liaison semble plus intime, la viscosité est, comme a dit Graham, le colloïdoscope.

(1) *Phot. Korr.*, janvier 1892, p. 14 et le Procédé, février 1906, p. 26.

Comme mesure de la viscosité nous avons pris le rapport de la vitesse d'écoulement de la solution à la vitesse d'écoulement du



solvant seul mesurée dans un viscosimètre d'Ostwald, placé dans un thermostat à 15° (voir fig. et tableau I).

TABLEAU I.

Bitume de Judée.		Bitume (Kayser).		Bitume (Farquhar).	
Concentration en gr./100 cc.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	Concentration en gr./100 cc.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	Concentration en gr./100 cc.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.
1,512	1,08	0,976	1,065	1,362	1,23
3,808	1,3	2,932	1,58	3,590	2,61
5,192	1,52	5,062	2,6	5,554	7,4

Cryoscopie. — La cryoscopie, en nous donnant une indication sur le nombre de micelles, par unité de volume de concentration connue, nous permet de tirer des conclusions relatives au degré de dispersité de la phase dispersée.

Après avoir déterminé le point de congélation du benzène seul, nous introduisions dans l'éprouvette une certaine quantité du bitume à étudier, et l'éprouvette était placée dans un bain d'eau chaude en ayant soin d'agiter constamment la solution. Cette opération était indispensable car la dissolution à température ordinaire est très lente. Après avoir déterminé l'abaissement du point de congélation, la solution était centrifugée et la concentration déterminée par pesée du résidu de l'évaporation d'une quantité déterminée de celle-ci. Citons, par exemple, une série des résultats obtenus :

	Concentration en gr./100 cc.	Abaissement observé.	Poids moléculaire calculé.
Bitume de Judée brut.....	5,192	0,11	2280
Bitume extrait par procédé Kayser.....	5,062	0,025	11600
Bitume extrait par procédé Farquhar.....	5,554	0,014	24000

Ultrafiltration. — En troisième lieu, et comme contrôle, nous avons ultrafiltré deux solutions de bitume sous une légère pression. Nous avons fait ces opérations en prenant comme membrane un manchon d'acétate de cellulose préparé d'après le procédé J. Duclaux : le manchon était passé à l'alcool et ensuite à l'alcool absolu pour le déshydrater avant de l'employer pour les solutions benzéniques. Nous avons ainsi, par exemple, dans une expérience pu extraire d'une solution de bitume brut plus du tiers du bitume dissous. Une solution de $4^{gr},02/100$ cc. avait, après traitement, une viscosité de 2,018 alors que la solution d'origine, à même concentration, aurait une viscosité de 1,38. Une solution de γ-bitume (procédé Kayser) traitée dans les mêmes conditions n'a laissé passer dans l'ultrafiltration que 1/12 environ du bitume dissout.

Il résulte des expériences ci-dessus :

1° Que la viscosité de la solution de bitume brut est beaucoup

plus faible que celle des bitumes traités, et que des deux bitumes c'est celui qu'on obtient par précipitation (procédé Farquhar) qui est le plus visqueux;

2° Le poids moléculaire du bitume brut est beaucoup plus faible que celui du γ-bitume Kayser qui, lui-même, est environ la moitié de celui du γ-bitume extrait par le procédé Farquhar;

3° Soumise à l'ultrafiltration la solution de bitume brut laisse passer dans l'ultrafiltrat une quantité beaucoup plus grande de produit que la solution de bitume traité.

Nous pouvons donc dire que pour le bitume de Judée brut nous avons à faire à un mélange de corps à l'état de dispersité moléculaire et à l'état de dispersité colloïdale; la viscosité est plus faible; le poids moléculaire plus petit. Les deux γ-bitumes, les bitumes sensibles, sont surtout à l'état colloïdal; le bitume préparé par le procédé Farquhar est moins dispersé (contenant moins de bitume moléculaire), comme l'indique sa viscosité plus grande et son poids moléculaire plus élevé.

Nouveau procédé de sensibilisation. — Si vraiment le bitume sensible est à l'état colloïdal, on doit pouvoir l'isoler, dans le bitume de Judée, par des procédés mécaniques tels que la dialyse et l'ultrafiltration qui séparent la partie moléculaire de la partie colloïdale. Nous avons pris des solutions que nous avions ultrafiltré dans des manchons d'acétate de cellulose.

Essais de sensibilité à la lumière. — Il fallait maintenant déterminer quelle était, par rapport au bitume de Judée dont ils étaient extraits, la sensibilité du bitume isolé par ultrafiltration et des γ-bitumes préparés par dissolution fractionnée. Nos premiers essais, en solution de benzène pur étendue sur verre, nous ont montré que la sensibilité des γ-bitumes et du produit ultrafiltré était beaucoup plus grande que celle du bitume de Judée brut. Mais le benzène pur cristallisé est un mauvais dissolvant lorsqu'on désire l'étendre sur une plaque de verre ou de métal : il s'évapore trop vite. Nous avons alors fait des solutions dans de la « benzine lourde » qui a un point d'ébullition beaucoup plus élevé. Ces dernières solutions ont été essayées au Laboratoire d'essais de l'Ecole municipale Estienne (1) : les expériences ont confirmé la plus grande sensibilité des bitumes préparés par rapport au bitume d'origine et une sensibilité maxima pour celui préparé par le procédé Kayser.

(1) Sous la direction de M. L. P. Clerc, que nous désirons remercier à cette occasion.

Conclusions.

Les théories actuelles semblent admettre dans le bitume qui est sensible à la lumière, l'existence de trois corps chimiquement définis appelés α, β et γ-bitume. Ce dernier seul est sensible à la lumière.

En étudiant la question au point de vue colloïdal, il semble qu'il vaut mieux dire que le bitume est un « polydispersoïde »; la partie sensible est celle qui se trouve à l'état de dispersité colloïdale. Cette partie colloïdale, à l'analyse chimique, est la plus riche en soufre, les valences de celui-ci étant un facteur de la polymérisation. Suivant leur degré d'association plus ou moins grand nous trouvons dans le bitume les intermédiaires entre le bitume moléculaire et le bitume colloïdal. L'insolation a probablement une action coagulante.

Des mesures de viscosité, de poids moléculaire, de dialyse et de sensibilité à la lumière, viennent confirmer cette manière de voir.

Un nouveau procédé de sensibilisation du bitume est indiqué.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance à M. J. Duclaux, qui a mis à notre disposition les ressources de son laboratoire et a bien voulu s'intéresser, de façon constante, à notre étude et nous faire profiter de ses connaissances particulières du domaine de dispersité colloïdale.

N° 116. — Contribution à l'étude des organozinciques, par MM. André JOB et René REICH.

(13.7.1923.)

Nous avons indiqué récemment (1) le parti que l'on peut tirer de l'emploi des organozinciques mixtes pour l'extension systématique de la préparation des organométalliques et nous avons appliqué cette méthode à la préparation de l'iodure de fer-éthyle. Nous voulons maintenant donner quelques détails sur nos méthodes de travail et notamment sur la préparation et le dosage des solutions organozinciques. En même temps, nous décrirons des propriétés nouvelles de ces composés qui les distinguent des magnésiens et qui en font des réactifs plus ménagés et plus sûrs pour révéler certaines fonctions.

(1) A. Job et R. Reich, *C. R.*, t. 174, p. 1358.

Notre exposé comprendra les parties suivantes :

I. Préparation des solutions zinciques.

II. Méthode de dosage des organozinciques et des organomagnésiens.

III. Quelques réactions des zinciques mixtes :

1° Mutation de l'halogène : préparation des organozinciques mixtes chlorés, bromés et cyanés;

2° Déplacement du zinc par le sodium ;

3° Action sur les organomagnésiens : essais pour révéler l'existence des organozinciques dissymétriques;

4° Action sur les fonctions hydroxylées : dosage des oxhydryles dans les composés organiques;

5° Action sur les composés céto-énoliques : dérivés iodés des énols.

I. — Préparation des solutions zinciques.

Nous avons pris comme point de départ les indications données par M. Blaise dans sa conférence sur les orgazozinciques (1).

Nous préparons d'abord le couple zinc-cuivre de la façon suivante : On met dans un ballon d'un litre 120 gr. de zinc en limaille (dimensions linéaires : 2 à 3 mm.), plus 12 gr. de cuivre pulvérisé du commerce. On ferme le ballon par un bouchon portant un tube effilé et on l'échauffe lentement, en le tournant sans cesse dans la flamme assez molle d'un chalumeau à air. On voit la teinte rouge du cuivre s'atténuer et soudain, au moment où l'on est sur le point d'atteindre la fusion du zinc, le contenu du ballon se transforme en une poudre noire où il semble que le cuivre libre ait disparu. On agite alors vivement en retirant de la flamme, on ferme le tube effilé et on laisse refroidir. On obtient aisément ainsi un couple très régulier dans son activité, et la préparation de 130 gr. ne demande pas plus de 5 minutes.

a) *Solution éthérée de C^2H^5ZnI.* — Dans un ballon de 500 cc., on introduit ensemble 156 gr. de C^2H^5I (1 mol.), 130 gr. de couple (2 fois la quantité théorique) et 250 cc. d'éther anhydre (distillé sur le sodium) ; on amorce la réaction par quelques cristaux d'iode et on chauffe à reflux pendant 5 à 6 heures. L'ébullition ne tarde pas à devenir très régulière, de petites bulles partant de toute la surface du liquide aussitôt que la réaction est amorcée. L'extrémité du réfrigérant est reliée à un double barboteur à acide sulfu-

(1) Blaise, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 3.

rique qui protège l'appareil contre l'humidité de l'atmosphère. La réaction terminée, on laisse le couple en excès se déposer, on décanté rapidement sur du coton de verre et on lave le couple plusieurs fois à l'éther anhydre.

Afin d'avoir constamment des solutions de titres comparables, nous avons pris l'habitude d'étendre exactement nos solutions à 500 cc. pour une molécule de zincique (ou de magnésien).

On a de cette façon des solutions très claires, d'une densité voisine de 1,05 et renfermant par centimètre cube $0^{gr},400$ environ de C^2H^5ZnI; le rendement de la préparation est de 80 à 90 0/0.

On sait que ces solutions d'organométalliques sont très oxydables. Aussi, lorsqu'on a des raisons d'éviter les produits d'oxydation de C^2H^5ZnI, il faut effectuer la préparation et la filtration dans un courant de gaz carbonique sec et conserver la solution dans une atmosphère de ce gaz.

b) *Solution de C^2H^5ZnI dans l'acétate d'éthyle.* — Nous avons effectué la même préparation en remplaçant l'éther absolu par de l'acétate d'éthyle pur et anhydre. L'amorçage de la réaction se fait dès que la température du bain-marie atteint 50°, et il est si brusque qu'il faut se tenir prêt à refroidir le ballon. La réaction calmée, il suffit ensuite pour la mener à son terme de chauffer à reflux pendant 2 ou 3 heures. Un moyen rigoureux d'avoir immédiatement de l'acétate d'éthyle anhydre et exempt d'alcool consiste à distiller l'acétate d'éthyle pur du commerce avec un excès de zincique préparé antérieurement. L'eau et l'alcool sont consommés par le zincique et l'on distille de l'acétate d'éthyle pur.

II. — Méthode de dosage des organozinciques et des organomagnésiens.

Principe. — La réaction de l'iode sur les magnésiens signalée par Bodroux (1) nous a donné le principe de notre méthode. Cette réaction se formule :

$$RMgX + 2I = RI + MgIX$$

Plusieurs auteurs, et tout récemment Gilman et ses collaborateurs (2), avaient dénoncé l'impossibilité d'appliquer cette réaction à l'analyse. Nous avons reconnu leur erreur, comme on le verra

(1) Bodroux, *C. R.*, t. **135**, p. 1350 (voir aussi Jolibois, *C. R.*, t. **155**, p. 213).

(2) Gilman, Wilkinson, Fishel, Meyers, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 150.

plus loin, et nous avons démontré que c'est là au contraire une méthode de choix.

Voici l'exposé de notre technique : Dans un flacon bien sec, à un excès connu d'iode dans l'éther, on ajoute un volume connu de la solution zincique à titrer. Aussitôt le mélange effectué, on acidule par de l'eau acétique (nous expliquerons plus loin la raison de cette pratique) et l'on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude $n/10$.

Détails de la méthode. — On prépare une solution d'iode sec dans l'éther anhydre (50 gr. environ par litre d'éther). Cette solution se conserve très bien dans un flacon à l'émeri bien bouché. Il s'agit d'en extraire à volonté des quantités d'iode définies. Si, avec une pipette à un trait, on prélève n^{cc} de la solution et qu'on la laisse se vider librement dans une position toujours la même, ses parois retiennent à la vérité un peu d'iode abandonné par l'évaporation de l'éther, mais, quand on fait ainsi plusieurs prélèvements successifs (les conditions extérieures restant identiques), on constate que le liquide écoulé cède à une solution titrée d'hyposulfite une quantité d'iode invariable. On peut ainsi tarer une série de pipettes (10, 20 et 25 cc.) d'après les doses d'iode qu'elles laissent écouler. Ces doses restent toujours entre elles dans le même rapport et il suffira, au moment de commencer une série d'essais de zinciques, de tarer à nouveau l'une d'elles (celle de 10 cc. par exemple).

On introduira de la sorte dans un flacon à l'émeri de 500 cc. la quantité d'iode destinée à l'essai (environ le double de la quantité qui sera consommée par le zincique). Il reste à y ajouter le zincique. On en prélève rapidement 1 cc. (ou 2 cc. suivant la concentration) avec une pipette à un trait, et on laisse aussitôt le liquide s'écouler dans la solution d'iode, en tenant l'orifice de la pipette tout près du niveau afin d'abréger le plus possible le contact du zincique avec l'air. On agite légèrement pour assurer le mélange, et le zincique disparait aussitôt dans sa réaction instantanée avec l'iode.

Pour titrer l'iode en excès, il faudra opérer en milieu aqueux. Mais si l'on reprenait la solution éthérée par de l'eau neutre, comme on n'a pas toujours évité complètement l'oxydation du zincique au cours de sa préparation ou de sa conservation, on déterminerait un précipité d'hydrate de zinc. Il faut empêcher la formation de ce précipité, car il retient de l'iode par adsorption et rend impossible le virage. On reprend donc la liqueur éthérée par 2 ou 300 cc. d'acide acétique à 2 0/0 et c'est dans ce milieu

qu'on ajoute peu à peu de l'hyposulfite $n/10$, en agitant vivement jusqu'à ce que la liqueur renferme assez d'iodure pour maintenir l'iode en solution. A la fin seulement, pour observer le virage, on ajoute de l'empois d'amidon (1).

La même méthode s'applique au dosage des magnésiens, mais, dans ce cas, il est préférable de se servir d'une solution d'iode dans la benzine anhydre. On maintient ainsi l'homogénéité du liquide; sinon il se forme une couche liquide inférieure, visqueuse, d'éthérate de MgIX, qui retient à elle une grande partie de l'iode et, diminuant sa concentration dans la couche éthérée, l'empêche de réagir en excès sur le magnésien.

On opère ensuite exactement de la même façon que pour le dosage des zinciques.

Exemples de dosage. — a) *Solution éthérée de C^2H^5ZnI.* — On prend 25 cc. d'une solution d'iode dans l'éther correspondant à $104^{cc},75$ d'une solution d'hypo 0,942 $n/10$. On y ajoute 2 cc. de la solution zincique. Après reprise par l'eau acétique, l'iode en excès correspond à $24^{cc},5$ d'hyposulfite.

Le C^2H^5ZnI a donc absorbé l'iode équivalent à $80^{cc},25$ d'hypo 0.942 $n/10$. Or 1 cc. d'hypo $n/10$ correspond à :

$$\frac{221.35}{2 \times 10000} = 0^{gr},01107\ C^2H^5ZnI$$

Il y a donc dans les 2 cc. de la solution zincique :

$$80,25 \times 0,942 \times 0,01107 = 0^{gr},837 \text{ de } C^2H^5ZnI$$

Soit : $0^{gr},4185\ C^2H^5ZnI$ par cc. de la solution

b) *Solution éthérée de C^2H^5MgBr.* — 25 cc. d'iode dans la benzine correspondent à $95^{cc},75$ hypo (0,942 $n/10$). On y ajoute 2 cc. de la solution magnésienne. Après reprise par l'eau acétique, on trouve $39^{cc},9$ hypo correspondant à l'iode en excès :

$$\text{Or, 1 cc. hypo } n/10 = 0,00666\ C^2H^5MgBr$$

Il y a donc dans les 2 cc. de la solution :

$$55,85 \times 0,942 \times 0,00666 = 0^{gr},350\ C^2H^5MgBr$$

Soit : $0^{gr},175\ C^2H^5MgBr$ par cc. de la solution

(1) L'empois d'amidon doit être préparé avec beaucoup de soin. Sinon, avec un mauvais empois d'amidon, nous avons constaté, en présence d'éther, des recolorations anormales. La méthode de préparation qui nous a le mieux réussi est celle qu'indique de Koninck (*Bull. Soc. chim. belge*, 1903, p. 29) : On fait bouillir 1 litre d'eau, on ajoute 2 gr. de fécule de pomme de terre

Nous notons ici que 1 cc. d'hypo $n/10$ correspondant à l'iode consommé par l'organométallique équivaut à :

0,01107 gr	C^2H^5ZnI.....	(vingtième de mol. milligr.)
0,00872	C^2H^5ZnBr.....	— —
0,00649	C^2H^5ZnCl.....	— —
0,00308	$(C^2H^5)^2Zn$.....	— —
0,00548	$(C^6H^5)^2Zn$.....	— —
0,00666	C^2H^5MgBr.....	— —
0,00901	C^2H^5MgI.....	— —
0,00906	C^6H^5MgBr.....	— —

Contrôle de la réaction de l'iode sur les organométalliques. — Nos résultats ne sont exacts que si la réaction :

$$(1) \qquad RMgX + 2I = C^2H^5I + MgIX$$

est exclusive.

Or, d'après quelques auteurs, elle serait toujours accompagnée de la réaction suivante :

$$(2) \qquad 2RMgX + 2I = R - R + 2MgXI$$

qui consomme deux fois moins d'iode.

Mais, dans les conditions où nous opérons, en présence d'un excès d'iode, nous avons établi que la réaction (1) se produit seule : en effet, nous ne retrouvons à l'état d'iodure métallique que la moitié de l'iode consommé. L'autre moitié se trouve dissimulée sous la forme RI. Voici comment nous avons opéré : On détermine d'abord, en suivant les prescriptions ci-dessus, la quantité d'iode absorbée par 1 ou 2 cc. de solution organométallique. Après le titrage à l'hyposulfite, on reprend par le sulfate de nitrosyle et le sulfure de carbone. L'iode des iodures métalliques est seul libéré. (Dans le cas des magnésiens aromatiques, avant de reprendre par le sulfate de nitrosyle, il convient d'extraire à l'éther les iodures organiques.)

Bien entendu, si l'on part d'organométalliques mixtes iodés, on tient compte de l'iode total qu'ils apportent. En faisant le bilan de l'iode dans tous les cas étudiés, nous avons vérifié, avec l'approximation que comportent ces analyses, que l'iode disparu à l'état

(préférable à l'amidon), on continue l'ébullition 2 à 3 minutes, on laisse refroidir et on ajoute 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 saturée à chaud de HgI^2 et refroidie. On verse le mélange dans une éprouvette haute et étroite et on laisse reposer 48 heures. On décante ensuite la partie claire. Ces solutions se conservent inaltérées pendant des mois entiers.

de dérivé organique était bien la moitié de l'iode total consommé par l'organométallique. Ainsi se trouve établie la formule fondamentale n° 1 sur laquelle reposent nos calculs :

Voici les nombres trouvés :

		Iode disparu à l'état RI Trouvé 0/0	Calculé
Action de l'I sur	C^2H^5ZnI	49.0	50
—	C^2H^5ZnCl	51.0	50
—	C^2H^5MgBr	51.5	50
—	C^6H^5MgBr	48.9	50
—	α-naphtyl-MgBr	50.7	50

Sensibilité de la méthode. — La valeur pratique de la méthode apparaît aussi quand on considère la constance des résultats obtenus dans une série consécutive de dosages de la même solution. Les différences entre les nombres extrêmes n'ont jamais dépassé 2 0/0 :

Exemples :

Solution de C^2H^5MgBr : 1^{cc} renferme $0^{gr},175$ $0^{gr},178$ $0^{gr},176$ C^2H^5MgBr

Solution de C^2H^5ZnI : 1^{cc} renferme 0,4185 0,4159 0,417

Comparaison avec les autres méthodes. — Jusqu'à présent le dosage des organomagnésiens ou des organozinciques se fondait uniquement sur la réaction de l'eau :

$$RMgX + H^2O = RH + Mg\ X(OH)$$

a) *Dégagement gazeux.* — Dans le cas où le reste hydrocarboné est assez léger, on assiste à un dégagement gazeux qu'on s'attache à mesurer. Mais la pratique de cette méthode est compliquée et sujette à erreur, à moins qu'on opère sur d'assez grosses quantités de magnésien. La méthode à l'iode est, au contraire, à la fois précise et simple et s'applique à des prélèvements minimes ce qui permettra des essais répétés au cours d'une réaction. Aussi, même dans le cas où un dégagement gazeux est possible, la méthode à l'iode est nettement préférable.

Les zinciques, qui se prêtent mieux que les magnésiens à la mesure précise du dégagement gazeux (1), nous ont permis de comparer les résultats fournis par les deux méthodes, et ceux-ci attestent une fois de plus que la réaction de l'iode est bien quan-

(1) Dans ce cas particulier nous pouvons, en effet, pousser assez loin la précision, en déplaçant par un courant de gaz carbonique le gaz dégagé et le mesurant dans une éprouvette à potasse.

titative. Soit une solution organozincique dans laquelle le titrage à l'iode révèle $0^{gr},250$ C^2H^5ZnI par cc. :

	Dégagement gazeux par réaction de l'eau en cc. à 0° 760 mm.	Dégagement gazeux calculé d'après le titrage à l'iode en cc. à 0° 760 mm.
Sur 20 cc. de solution.....	493	505
Sur 10 cc. —	254	253
Sur 5 cc. —	127	126

Avec les magnésiens nous avons également constaté que les mesures sont comparables.

b) *Dosage de l'hydrate de zinc ou de magnésium.* — Dans le cas où le dégagement gazeux fait défaut, on a prétendu déterminer l'organométallique en dosant l'hydroxyde libéré par action de l'eau, et même on a voulu en faire une méthode générale.

Le dosage se réduirait, en effet, à une simple analyse acidimétrique et serait particulièrement commode (voir Gilman, Wilkinson, Fishel, Meyers). Malheureusement, en opérant ainsi, on s'expose à de très grosses erreurs. En effet, il est bien difficile d'empêcher qu'au cours de la préparation et de la conservation des solutions organométalliques il se produise, du fait de l'action de l'air, des composés du type ROZnI, et l'hydrate de zinc résultant de l'hydrolyse de ces composés sera indûment attribué à l'organozincique. De même l'humidité de l'air aura pu prématurément libérer de l'hydrate.

Bref, on croit doser l'organométallique présent dans la liqueur et on ne détermine en réalité que celui qui devait s'y trouver à l'origine même de la préparation. Aussi n'est-il pas étonnant que cette méthode donne toujours des résultats trop forts (5 0/0 au moins) et qui deviennent tout à fait discordants si l'on n'a pas pris pour la conservation des liquides tout un ensemble de précautions rigoureuses.

La méthode à l'iode, au contraire, ne détermine que l'organométallique actuellement présent dans la liqueur, car nous avons bien vérifié que l'iode ne réagit pas sur les composés du type ROZnI ; mais si, après avoir détruit le zincique par l'iode dans la solution éthérée, on la traite par l'eau, on voit alors très bien apparaître l'hydrate de zinc qui résulte de l'hydrolyse de ces composés. Nous avons dit précisément que pour éviter ce précipité nous employons non pas de l'eau pure, mais de l'eau acétique.

Voici quelques exemples d'analyses qui montrent la présence des composés oxygénés :

a) Pris 10 cc. d'une solution de C^2H^5ZnI, ancienne et conservée

sans précautions particulières. On traite par l'alcool absolu, puis par l'eau en ayant soin d'y ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque pour redissoudre l'hydrate précipité. On dose alors cet hydrate par l'acide sulfurique normal, en présence d'hélianthine jusqu'à coloration rose.

On trouve ainsi : 1° Zinc total précipité $0^{gr},4869$. On opère de même après avoir détruit le zincique par l'iode et on trouve : 2° Zinc précipité de C^2H^5OZnI $0^{gr},1568$.

La quantité réelle d'organozincique correspond par conséquent, non pas à $0^{gr},4869$ de zinc précipité, mais à la différence $0,4869 - 0,1568 = 0^{gr},3301$.

Si l'on compte en C^2H^5ZnI, on dira que le zinc total précipité correspond à $0^{gr},331$ C^2H^5ZnI, par cc. alors que la dose réelle de C^2H^5ZnI présent est de $0^{gr},225$ par cc. de solution.

(Le dosage direct à l'iode a d'ailleurs donné $0^{gr},229$ C^2H^5ZnI par cc.)

b) C^2H^5ZnI préparé dans CO^2 et gardé soigneusement à l'abri de l'air.

On trouve dans 10 cc. de solution : Zinc total précipité $0^{gr},657$, ce qui correspondrait à un titre de $0^{gr},447$ C^2H^5ZnI par cc.

Le titre réel donné par le dosage à l'iode est de $0^{gr},418$ par cc. Ainsi malgré les précautions il y a encore une erreur par excès d'environ 6 0/0.

En résumé, nous avons reconnu les causes d'erreur qui avaient fait rejeter la méthode à l'iode et nous lui avons donné la forme la plus commode pour le dosage précis et rapide des solutions organozinciques et organomagnésiennes.

Nous allons maintenant montrer l'intérêt de ces dosages pour l'étude approfondie des réactions.

III. — Quelques réactions des zinciques mixtes.

1° *Mutation de l'halogène*; *préparation des organozinciques mixtes chlorés, bromés et cyanés.*

Jusqu'à présent on ne connaissait dans la série des zinciques que les iodures; nous avons trouvé un moyen simple de substituer les autres halogènes à l'iode, et cela par l'action des sels cuivreux.

Nous avons déjà signalé que la réaction des zinciques sur les sels métalliques halogénés est beaucoup plus ménagée que celle

des magnésiens. Les halogénures cuivreux, en présence d'un magnésien, le détruisent aussitôt en donnant du cuivre métallique. Avec les zinciques, la réaction est tout autre :

Si on agite la solution éthérée de C^2H^5ZnI avec un excès de CuCl, on constate dans la solution la disparition progressive de l'iode, sans que son titre en organométallique ait sensiblement diminué; en même temps de l'iodure cuivreux apparaît dans le précipité et on y constate une disparition corrélative de chlorure. Il y a donc bien substitution du chlore à l'iode dans l'organométallique.

Quand cette substitution touche à son terme, un brusque changement apparaît et le précipité devient rouge par libération de cuivre métallique. La réaction se continue alors très lentement entre le zincique chloré et le chlorure cuivreux, avec formation d'hydrocarbures et aussi de chlorure d'éthyle. On doit donc arrêter la transformation à sa première phase, c'est-à-dire dès l'instant où le cuivre libre apparaît.

Il sera intéressant, croyons-nous, de disposer d'organozinciques divers dont les réactivités peuvent être différentes.

Exemple de préparation de C^2H^5ZnCl :

Pris 100 cc. d'une solution éthérée de C^2H^5ZnI renfermant par cc. $0^{gr},455$ C^2H^5ZnI et $0^{gr},263$ iode total.

On introduit dans un flacon bouché à l'émeri, avec un excès de CuCl (50 gr.) finement pulvérisé. On porte sur la machine à agiter et on suit, en fonction du temps, les titres de l'iode et de l'organozincique présents dans la liqueur :

Temps d'agitation	I total restant dans la liqueur gr. dans 1 cc.	C^2H^5ZnI restant calculé d'après cet iode	Organométallique total déterminé par le dosage et exprimé en C^2H^5ZnI	Déficit d'organométallique	C^2H^5ZnCl calculé existant dans la liqueur
1 heure 1/4...	0.166	0.288	0.425	0.030	0.080
1 heure 3/4...	0.138	0.240	0 420	0.035	0.105
2 heures 1/4..	0.091	0.158	0.412	0.043	0.149
3 heures 1/4..	0.070	0.121	0.408	0.047	0.168
5 heures 1/2..	0.018	0.031	0.378	0.077	0.203

Le rendement de la transformation du C^2H^5ZnI en C^2H^5ZnCl est de 80 0/0. Ainsi notons que, même dans cette première phase, il y a une réaction qui nous échappe encore et qui fait disparaître de l'organométallique.

Les solutions de zincique chloré ainsi obtenues sont limpides et très mobiles; elles ne fument pas à l'air. Au bout d'un certain temps, elles laissent déposer sur les parois des flacons un miroir très mince de cuivre; sans doute retiennent-elles en dissolution un peu de CuCl qui réagit à la longue en formant ce dépôt métallique. L'analyse montre d'ailleurs que cette quantité de CuCl supposé est très faible.

On peut opérer beaucoup plus rapidement et obtenir les mêmes résultats, en traitant par CuCl une solution de C^2H^5ZnI, non pas dans l'éther, mais dans l'acétate d'éthyle.

Le bromure et le cyanure cuivreux donnent les mêmes réactions que le chlorure. Il se forme un précipité de CuI et du cuivre apparaît tout à coup. On peut constater, là encore, que l'iode a complètement disparu de la solution et, comme précédemment, le dosage du zincique et de l'iode permet de suivre à chaque instant la marche de la réaction.

Les solutions de C^2H^5ZnCy sont beaucoup plus altérables à l'air que les autres; elles se troublent et donnent naissance à un précipité blanc.

Tous ces organométalliques nouveaux réagissent avec l'iode, exactement comme le C^2H^5ZnI et nous avons vérifié une fois de plus que la réaction se fait bien suivant l'équation :

$$C^2H^5ZnCl + 2I = C^2H^5I + ZnICl$$

Nous croyons intéressant de faire ici une digression pour indiquer un moyen qui nous a permis d'effectuer aussi la préparation directe du C^2H^5ZnBr par le procédé classique du couple zinc-cuivre. Nous amorçons la réaction du couple sur C^2H^5Br à l'aide d'un catalyseur qui a déjà servi à Fürstenhoff (1) dans d'autres circonstances.

Suivant ses indications, on chauffe de l'aluminium en limaille avec du $C^2H^4Br^2$ jusqu'à l'ébullition de ce dernier. La liqueur brunit légèrement; il faut alors la refroidir, car la réaction aussitôt amorcée se continue d'elle-même très vivement et la couleur va se foncer jusqu'à devenir d'un rouge intense. Quelques gouttes de cette solution suffiront pour servir à l'amorçage.

Exemple : nous avons traité 55 gr. C^2H^5Br + 65 gr. couple zinc-cuivre + 3 cc. du catalyseur. Après 6 heures de chauffe le rendement en zincique formé était de 60 0/0 et il atteignait 80 0/0 après 10 heures.

(1) Fürstenhoff, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1903, t. 17, p. 414.

Le couple doit être préparé avec soin et on réservera pour cet usage les échantillons qui se forment sous l'aspect le plus divisé.

On n'a pas intérêt à ajouter de l'éther car la réaction serait alors beaucoup plus lente et le rendement bien inférieur. Une fois que l'on aura obtenu du C^2H^5ZnBr, il pourra lui-même, à son tour, servir de catalyseur pour la même réaction.

Ajoutons que nons avons essayé, sans succès, l'extension au cas des dérivés aromatiques.

2° *Déplacement du zinc par le sodium.*

Parmi les réactions les plus importantes des organozinciques il faut citer leur action sur les chlorures métalliques qui tend à substituer au zinc des éléments nouveaux. Ceci fait l'objet d'une longue étude que nous réservons pour des mémoires spéciaux. Mais nous citerons ici une substitution d'un autre genre qu'on peut tenter directement avec les éléments métalliques eux-mêmes, lorsqu'ils sont plus électronégatifs que le zinc. Ces déplacements ont déjà été étudiés avec le zinc-diéthyle et on peut s'attendre à trouver ici des résultats analogues.

Quand on introduit du sodium très divisé dans une solution éthérée d'organozincique, on constate la formation assez rapide d'un dépôt de zinc sur le sodium, en même temps qu'il se précipite de l'iodure de sodium. On peut donc supposer qu'il s'est fait du sodium-éthyle C^2H^5Na. Mais il y a eu en même temps un dégagement gazeux (éthane et éthylène), et quand il est terminé on ne trouve plus d'organométallique dans la liqueur.

Le C^2H^5Na a évidemment réagi sur l'éther, comme le signale Schorigin (1), et il a disparu à l'état d'éthylate de sodium.

La suite des réactions est probablement celle-ci :

$$2\,C^2H^5ZnI + 2\,Na = Zn + 2\,NaI + (C^2H^5)^2Zn$$

$$(C^2H^5)^2Zn + 2\,Na = 2\,C^2H^5Na + Zn$$

$$2\,C^2H^5Na + 2\,(C^2H^5)^2O = 2\,C^2H^5ONa + 2\,C^2H^4 + 2\,C^2H^6$$

Nous avons d'ailleurs vérifié que le dégagement gazeux est le double de ce que donnerait la destruction par l'eau de l'organozincique.

Ce résultat montre l'utilité qu'il y aurait à préparer ici une solution d'organizincique mixte dans le toluène. Alors, sans doute, on

(1) P. Schorigin, *D. ch. G.*, t. 43, p. 1931.

obtiendrait commodément la combinaison signalée par Wanklyn (1) à partir du zinc-éthyle : $Zn(C^2H^5)^2,C^2H^5Na$.

Le calcium et le magnésium très divisés déplacent également le zinc des solutions éthérées d'organozinciques. Dans ce cas on forme, très probablement, les composés mixtes correspondants.

3° *Action sur les organomagnésiens; essais pour relever l'existence des organozinciques dissymétriques.*

Une autre réaction nous a paru intéressante à étudier parce qu'elle est de nature à donner quelques indications sur la constitution du zincique mixte. C'est l'action des magnésiens.

Si on mélange à molécules égales, une solution de C^2H^5MgBr et une solution éthérée de C^2H^5ZnI, on constate une élévation de température qui peut porter l'éther à l'ébullition. La solution reste limpide.

On fait alors un dosage à l'iode; on trouve dans la solution, en organométallique, l'équivalent des deux molécules qu'on y a introduites. On traite par l'acétate d'éthyle pur un autre échantillon de la liqueur : si elle contient du magnésien libre il est certainement détruit de cette façon. On répète alors le dosage à l'iode sur la liqueur ainsi traitée; on retrouve exactement le même pouvoir réducteur vis-à-vis de l'iode. Le magnésien est donc détruit par l'organozincique et le seul organométallique qui reste présent est bien du zinc-diéthyle.

La réaction est la même quand l'organozincique et l'organomagnésien portent des radicaux différents. Ainsi, après un mélange en quantités équimoléculaires de C^6H^5MgBr et de C^2H^5ZnI, on trouve : 1° que 1 cc. de la solution absorbe l'iode correspondant à 27 cc. d'hyposulfite N/10 et 2° que 1 cc. de la solution versé d'abord dans l'acétate d'éthyle pur (en atmosphère de CO^2) absorbe encore l'iode correspondant à $26^{cc},6$ d'hypo.

De même, après un mélange en quantités équimoléculaires de CH^3MgI et de C^2H^5ZnI on trouve que 1 cc. de la solution absorbe $0^{gr}420$ d'iode. En décomposant d'abord par l'acétate d'éthyle en atmosphère de CO^2 on trouve que 1 cc. du mélange absorbe $0^{gr},380$ d'iode. (La petite différence entre ces deux nombres a, sans doute, ici, pour cause, la destruction produite au cours du transvasement nécessaire dans l'acétate d'éthyle.) Si, au contraire, le magnésien avait subsisté sans réagir sur le zincique, il aurait

(1) WANKLYN, *Ann. Lieb.*, t. **107**, p. 125.

été décomposé par l'acétate d'éthyle et l'on aurait dû trouver $0^{gr},210$ d'iode absorbé.

Ces expériences montrent donc bien que le magnésien a complètement réagi sur le zincique. Les solutions éthérées fument, d'ailleurs, fortement à l'air comme le font les solutions éthérees de zinc-dialcoyles.

Voyons quelles conclusions on peut tirer de là relativement à la constitution du zincique. On hésite à l'écrire soit C^2H^5ZnI, soit $(C^2H^5)^2Zn.ZnI^2$. Si nous faisons réagir sur C^2H^5ZnI un magnésien du type RMgI, dans le premier cas nous aurons une molécule dissymétrique C^2H^5ZnR et dans le second un mélange de $(C^2H^5)^2Zn$ et de ZnR^2. On peut espérer qu'il sera possible de faire une discrimination expérimentale entre ces deux résultats. L'interprétation serait bien simple, en effet, si le produit de la réaction se comportait nettement soit comme une espèce définie, soit comme un mélange. Mais en réalité, tout se passe, au cours des distillations, comme si le produit dissymétrique, instable, évoluait vers un mélange des produits symétriques. Ceci d'ailleurs, ne doit pas nous étonner car, pour le mercure, on a préparé avec certitude des composés dissymétriques et l'on a observé leur tendance à se transformer en produits symétriques (1).

Exemples : Une première préparation tend à donner CH^3-Zn-C^2H^5. On sait que $(CH^3)^2Zn$ bout à 46° et $(C^2H^5)^2Zn$ à 118°. Or, dans une première distallation tout passe avant 75°. On reprend le tout et on distille à nouveau. Dans ces conditions, on voit apparaître déjà des produits de queue qui passent à 118°. Si l'on fait une troisième distillation, la proportion de ces produits de queue augmente encore.

Dans le cas de $n.C^4H^9ZnC^2H^5$, à la première distillation, on recueille la totalité du produit entre 135-177°, et dès la deuxième distillation de l'ensemble, on voit apparaître du zinc éthyle à 118°. En même temps, on observe un fait inattendu : l'apparition de zinc métallique dans la colonne à distiller. Ceci nous paraît bien être le signe de la formation transitoire d'un produit instable, car on n'a pas signalé que les vapeurs de zinc-dibutyle se décomposent de la sorte. Enfin, rapprochons encore ce fait de ce qu'on a observé pour les composés dissymétriques du mercure : plus instables que les composés symétriques ils se décomposent à plus basse température en libérant du métal.

Nous inclinons, maintenant, à croire que, dans le domaine de

(1) HILPERT, GRUTTNER, *D. ch. G.*, t. 48, p. 906.

température voisin de l'ébullition de l'éther, la formule de l'organozincique mixte est bien C^2H^5ZnI.

Signalons, en terminant, une application de notre méthode de dosage pour l'analyse d'une réaction très voisine des précédentes.

Blaise (1) indique la préparation des organozinciques mixtes aromatiques par la double réaction :

$$C^6H^5MgBr + ZnCl^2 = C^6H^5ZnBr + MgCl^2$$

Il se forme un précipité cristallin qui correspond analytiquement à la formule $C^6H^5ZnBr.MgCl^2.2(C^2H^5)^2O$.

Nous avons constaté que cette réaction doit se faire en deux phases : en ajoutant $0^{mol},5$ de $ZnCl^2$ dans l'éther à une molécule de C^6H^5MgBr, on fait déjà disparaître la totalité du magnésien car le dosage par l'iode donne les mêmes résultats avant ou après reprise par l'acétate d'éthyle. On doit donc former d'abord :

$$2\,C^6H^5MgBr + ZnCl^2 = (C^6H^5)^2Zn + MgBr^2 + MgCl^2$$

Cette solution reste limpide et ne donne aucun précipité cristallin. Il est vraisemblable que son emploi, dans les réactions de condensation, serait plus commode que celui du précipité obtenu avec un excès de $ZnCl^2$.

4° *Action sur les fonctions hydroxylées ; dosage des oxhydryles dans les composés organiques.*

La méthode de Zerewitinoff (2) qui permet de doser les oxhydryles et les hydrogènes actifs dans les composés organiques est fondée sur la mesure du dégagement gazeux que provoquent ces composés sur une solution de CH^3MgI dans l'oxyde d'amyle (en présence de pyridine comme solvant des dérivés hydroxylés). Elle est d'un emploi très général et rend de grands services en analyse organique.

Mais pour le cas très important de la détermination des fonctions hydroxylées, nous allons proposer de substituer à la méthode de Zerewitinoff, une méthode beaucoup plus rapide et plus simple, fondée sur le dosage des organozinciques par l'iode :

On attaque la substance étudiée par une quantité connue et en excès de C^2H^5ZnI et on dose l'excès de zincique par l'iode suivant

(1) Blaise, *Bull. Soc. chim.*, 1911, t. **9**, p. 3.

(2) Zerewitinoff, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 2023; t. **41**, p. 2233; t. **43**, 3590 t. **45**, p. 2384; t. **47**, p. 2417.

la méthode précédemment décrite. De la quantité de zincique qui a réagi, on déduit le nombre des oxhydryles contenus dans la molécule organique.

La réaction est la suivante :

$$R\text{-}OH + C^2H^5ZnI = ROZnI + C^2H^6$$

Le zincique présente de grands avantages, c'est que, pratiquement, il ne touche pas aux fonctions éthers-sels et c'est aussi qu'on peut le manipuler dans une atmosphère de CO^2. Les essais

Nos	Substances	Poids de substance mis en réaction gr.	C^2H^5ZnI total introduit gr.	C^2H^5ZnI détruit	Nombre d'hydroxyles trouvés	Nombre d'hydroxyles calculés
1	Alcool éthylique	0.046	0.440	0.225	1.02	1
		0.046	0.440	0.227	1.03	1
2	Alcool butylique normal.....	0.074	0.440	0.216	0.98	1
		0.074	0.440	0.222	1.004	1
3	Alcool amylique....	0.088	0.440	0.222	1.004	1
		0.088	0.440	0.226	1.02	1
4	Glycol.....	0.062	0.880	0.459	2.08	2
		0.062	0.880	0.464	2.10	2
5	Phénol.....	0.094	0.440	0.218	0.99	1
		0.094	0.440	0.216	0.98	1
6	β-Naphtol	0.144	0.440	0.205	0.93	1
		0.144	0.440	0.209	0.95	1
7	Menthol.....	0.156	0.440	0.212	0.96	1
		0.156	0.440	0.214	0.97	1
8	Acide acétique.....	0.060	0 440	0.223	1.01	1
		0.060	0.440	0.223	1.01	1
9	Acide salicylique....	0.122	0.880	0.453	2.05	2
		0.122	0.880	0.453	2.05	2
10	Erythrite.....	0.030	0.777	0.225	4.04	4
11	Glucose.....	0.018	0.446	0.101	4.57	5
		0.015	0 446	0 084	4.70	5
12	Acide tartrique	0.024	0.645	0.191	4.09	4
		0.020	0.645	0.187	4.08	4
13	Diméthylglyoxime...	0.039	0.654	0.197	1.90	2

ont porté sur des corps à fonctions diverses : alcools, phénols, acides, oximes, sucres. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau précédent.

Détails de l'analyse. — On emploie une quantité de C^2H^5ZnI environ double de la quantite théoriquement nécessaire. Cet organométallique a été dosé par l'iode dans les conditions suivantes qui sont précisément celles où l'on fera ensuite le dosage de la matière organique :

Dans un flacon à goulot étroit de 200 cc., parfaitement sec, un tube, coudé à angle droit, amène à 2 cm. du fond un courant de CO^2 desséché. Quand le flacon est purgé d'air on y verse une quantité d'éther égale à celle qui sera utilisée pour dissoudre la matière organique (environ 10 à 20 cc.). On introduit alors, à l'aide d'une pipette à un trait, le volume prévu de la solution zincique (de 2 à 5 cc. suivant le nombre des OH; titre : $0^{gr},220$ environ par cc). On ajoute ensuite un excès connu d'une solution titrée d'iode dans l'éther (10 à 25 cc; titre 50 gr. environ par litre). On reprend par l'eau acétique à 2 0/0 et on dose l'iode en excès par l'hyposulfite N/10. Par différence on en déduit la quantité d'iode consommée par C^2H^5ZnI, c'est-à-dire la quantité de C^2H^5ZnI qui reste réellement disponible après son introduction dans l'appareil.

On peut vérifier que l'on trouve ainsi des résultats constants, même si l'on laisse le zincique sous le courant de CO^2 pendant 15 à 20 minutes.

On répète la même expérience : dans le flacon on a introduit 10 à 20 cc. d'éther comme ci-dessus et on y ajoute une quantité pesée de la substance à examiner. On laisse le zincique réagir complètement (quelques minutes). La perte en zincique accusée par le dosage permet de calculer le nombre des OH mis en jeu par la molécule organique.

Les essais de 1 à 9 qui portent sur des corps solubles dans l'éther ont été faits exactement de cette façon.

Mais il y a des cas où des difficultés se présentent :

1° La matière est insoluble dans l'éther; on peut alors opérer en milieu d'acétate d'éthyle (le zincique ayant été préparé d'avance dans ce solvant). Il arrive même que l'acétate d'éthyle ne suffit pas pour entraîner la substance en dissolution (cas des sucres). On y ajoute alors une petite quantité de pyridine anhydre et le dosage même se fait avec une liqueur titrée d'iode dans la pyridine;

2° Les composés ROZnI qui résultent de la réaction ne sont solubles que dans un excès de zincique, excès variable selon les

substances traitées. Si l'excès de zincique venait à se trouver insuffisant, ces composés oxygénés pourraient se précipiter et ralentir la réaction jusqu'à l'arrêter. C'est un inconvénient qu'il est nécessaire d'éviter. Généralement, il suffit pour cela d'employer le double de la quantité de zincique théoriquement nécessaire, mais pour les sucres il faut en prendre le quadruple.

Pour la diméthylglyoxime et l'érythrite nous avons utilisé l'acétate d'éthyle; pour l'acide tartrique et le glucose, l'acétate d'éthyle avec addition de pyridine.

En résumé, quand on est averti de ces difficultés, la méthode est d'une pratique très facile et très sûre et nous croyons qu'elle rendra de réels services (1).

Jusqu'ici nous n'avons fait qu'indiquer le moyen de dénombrer commodément les fonctions hydroxylées dans une molécule organique. Mais nous croyons qu'il sera possible de pousser plus loin l'analyse et de recueillir des indications sur la structure même que peuvent prendre certaines molécules. Nous en avons été avertis par les réactions particulières que présentent les polyphénols. En essayant de leur appliquer la méthode précédente, nous avons reconnu que les dérivés ROZnI qu'ils donnent avec les zinciques fixent de l'iode qui, selon les cas, est ou n'est pas libérable par l'acide acétique en présence d'iodure.

Nous réservons pour le moment cette étude car nous avons trouvé un exemple plus simple d'un pareil phénomène : l'action de l'iode sur les dérivés zinciques des formes énoliques. Et ceci nous permettra peut-être d'établir un rapprochement nouveau entre ces formes et les phénols eux-mêmes.

5° *Action sur les composés céto-énoliques; dérivés iodés des énols.*

On a étudié, à plusieurs reprises, l'action des magnésiens sur les composés céto-énoliques (2). Ils réagissent avec dégagement gazeux sur la forme énolique, mais leur action se porte simul-

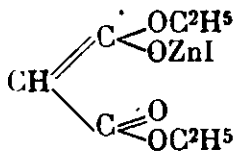
(1) Il n'est peut être pas inutile d'ajouter qu'elle permet de révéler commodément des traces d'humidité ou d'alcool dans certains réactifs et en particulier dans ceux qu'on destine à la préparation des organomagnésiens et des organozinciques.

(2) Zélinsky, *D. ch. G.*, 1902, p. 2138; Valeur, *C. R.*, t. **132**, p. 833; Grignard, *C. R.*, t. **134**, p. 849; Meunier, *C. R.*, t. **137**, p. 714; Zerewitinoff, *D. ch. G.*, t. **41**, p. 2233; Bhagvat, Sudborough, *J. Ind. Inst. Sc.*, 1919, t. **2**, p. 187.

tauément sur les autres fonctions présentes dans la molécule (cétones, aldéhydes, éther-sels) ce qui rend les conclusions singulièrement difficiles.

Les organozinciques, au contraire, constituent un réactif de choix pour l'étude des formes énoliques puisqu'ils respectent les fonctions cétones et éther-sels.

Disons tout de suite que nous prévoyons même la possibilité de révéler des formes énoliques dans des corps réputés éther-sels, comme l'acétate d'éthyle. En effet, nous avons constaté que le zincique réagit très lentement sur l'acétate d'éthyle (soigneusement purifié et redistillé sur du zincique) en dégageant de l'éthane. Ici, la tautomérisation et l'apparition progressive de la forme énolique (aussitôt consommée par le zincique) se révèle donc comme une réaction lente. Elle est, au contraire, très rapide pour le malonate d'éthyle, l'éther acétylacétique et l'acétylacétone. En chauffant C^2H^5ZnI avec ces composés on recueille de l'éthane en quantité rigoureusement théorique, et l'on obtient des solutions éthérées des dérivés ROZnI correspondant aux énols.

Exemple :  pour le malonate d'éthyle

Rappelons que les dérivés des alcools de la forme C^2H^5OZnI ne réagissent pas sur l'iode. C'est justement la base de notre méthode de dosage des zinciques. Or, ici, nous avons constaté que ces solutions absorbaient 2 atomes d'iode par molécule d'énolate zincique. Nous attribuons provisoirement ce fait à la présence de la double liaison énolique. Reprenons ensuite par l'eau ; le zinc se détache à l'état de ZnI^2, et la molécule organique reste dans la couche éthérée, combinée à un seul atome d'iode.

Nous avons isolé ces dérivés iodés, sans toutefois les obtenir à l'état de pureté à cause de leur tendance à libérer spontanément de l'iode. Un dérivé iodé de l'éther acétylacétique, signalé aussi comme peu stable avait déjà été observé (1); mais, ce que nous avons observé surtout de nouveau, c'est la réaction suivante :

Le dérivé iodé de la forme énolique (1 moléc.) réagit sur 1 molécule d'iodure de potassium en présence d'acide acétique

(1) Genvresse, *Ann. chim. Phys.* (6), t. **24**, p. 46; Brühl, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 1731.

étendu, en libérant 2 atomes d'iode. *Il se comporte donc comme ferait un éther hypoiodeux :*

$$ROI + IH = ROH + I^2$$

On peut se demander, maintenant, si le dérivé iodé n'existe pas vraiment sous deux formes tautomères dont l'une porte —OI comme la forme énolique porte —OH.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie générale.

N° 117. — Déshydratations et déshydrogénations catalytiques par le sulfate de zinc anhydre, par M. Georges BRUS.

(20.8.1923.)

Le sulfate de zinc $SO^4Zn, 7H^2O$ cristallise en prismes orthorhombiques, légèrement efflorescents dans l'air sec (1). Il fond à 100° dans son eau de cristallisation, dont il perd la dernière molécule à 238° (2). Il ne se décompose qu'au rouge en SO^2, SO^3 et O, en laissant un résidu de ZnO (Baubigny (3), dans des expériences ayant pour but la détermination de l'équivalent du Zn préparait le sulfate anhydre en chauffant à 450° un hydrate de SO^4Zn).

Le sulfate anhydre reprend son eau de cristallisation en dégageant une grande quantité de chaleur et faisant prise à la façon du plâtre; d'après Thomsen (4), la chaleur d'hydratation correspondant à la transformation $SO^4Zn \rightarrow SO^4Zn, 7H^2O$ est de 22,69 grandes calories.

Le sulfate de zinc anhydre doit donc posséder des propriétés catalytiques déshydratantes analogues à celles qui ont été déjà constatées par MM. Sabatier et Mailhe (5) pour les sulfates d'aluminium basiques obtenus par calcination au rouge sombre du sulfate neutre d'aluminium, les mélanges avec les sulfates alcalins que fournit la calcination des aluns de K et de Na, et par M. Sen-

(1) Baubigny et Péchard, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 171.

(2) Mémento Haller et Girard. — D'après Pierre, *Ann. Chim. phys.* (3), 1846, t. **16**, p. 241, il serait anhydre à 110°. Krafft, *Ber. chem. Ges.*, 1907, t. **40**, p. 4772, dit, au contraire, qu'il ne perd sa dernière molécule d'eau dans le vide, qu'à 210°.

(3) Baubigny, *C. R.*, 1883, t. **97**, p. 906.

(4) Thomsen, *Thermochem. Untersuch* (3), 1883.

(5) P. Sabatier et Mailhe *Ann. chim. Phys.* (8), 1910, t. **20**, p. 300.

derens (1) pour le sulfate d'aluminium anhydre, les sulfates de calcium et de baryum.

Le sulfate anhydre devant servir de catalyseur a été préparé en déshydratant les cristaux de $SO^4Zn,7H^2O$ en les chauffant dans une capsule au bain de sable ou sur un bunsen convenablement réglé; le sel anhydre, pulvérisé, est conservé dans un exsiccateur. J'ai toujours vérifié, avant l'emploi, que les divers échantillons ainsi préparés se dissolvaient entièrement dans l'eau, sans laisser de résidu de ZnO. Au point de vue catalytique, les activités de ces divers échantillons sont à peu près identiques : vis-à-vis des alcools, ils fonctionnent comme catalyseurs mixtes, déshydratants et déshydrogénants; pour un même alcool, et dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction de déshydrogénation est, cependant, un peu plus importante si la température de déshydratation de $SO^4Zn,7H^2O$ a été plus élevée.

Le catalyseur étant placé dans un tube « Pyrex », sur une longueur de 60 cm., j'ai étudié son action sur quelques alcools, la glycérine, l'acétone, l'acide acétique. Dans toutes les réactions où se produit un dégagement d'hydrogène, la température a été maintenue constamment au-dessous de 420° car l'H réduit au rouge SO^4Zn et le transforme en oxysulfure ZnS.ZnO (2).

Alcool éthylique.

Des vapeurs d'alcool éthylique à 95°, passant sur SO^4Zn, donnent lieu à deux réactions.

1° Une déshydratation qui conduit à l'éthylène :

$$CH^3.CH^2OH \rightarrow H^2O + CH^2=CH^2$$

2° Une déshydrogénation qui conduit à l'éthanal :

$$CH^3.CH^2OH \rightarrow H^2 + CH^3.CHO$$

Cette réaction de déshydrogénation est prépondérante, mais l'aldéhyde ainsi produite, au contact de SO^4Zn, se crotonise, de sorte que la plus grande partie du liquide condensé est constitué par de l'aldéhyde crotonique :

$$CH^3.CHO + CH^3.CHO \rightarrow CH^3.CH=CH.CHO + H^2O$$

A 300-320°, le dégagement gazeux est de 25 à 30 cc. par minute;

(1) Senderens, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1908, t. 3, p. 633 et 828 et *Ann. Chim. Phys.* (8), 1912, t. 25, p. 449-529.

(2) Hodgkinson et French, *Chem. News.*, 1892, t. 66, p. 223.

à 380-400°, pour un débit du tube capillaire de 0cc,2 d'alcool par minute, il a été recueilli 50 cc. de gaz dont 100 volumes contiennent :

Éthylène	14 vol.
Hydrogène	85
Résidu	1

(Ce résidu contient un peu de CO, de CO^2 et de CH^4, provenant d'une faible destruction de l'aldéhyde).

Le catalyseur charbonne légèrement, mais conserve longtemps son activité; ainsi, après 18 heures de fonctionnement, le débit gazeux était encore de 45 cc. par minute.

Alcool propylique normal.

Des réactions analogues se produisent avec l'alcool propylique et conduisent, d'une part, au propylène, d'autre part, au propanal :

$$CH^3.CH^2.CH^2OH \begin{cases} \nearrow CH^3.CH=CH^2 \\ \searrow CH^3.CH^2.CHO \end{cases}$$

La composition des gaz qui se dégagent est la suivante :

100 vol.	$CH^3.CH=CH^2$	15 vol.
	H	80
	CO	2
	CO^2	1
	Résidu	2

Alcool isopropylique.

Dans le cas de l'alcool isopropylique $CH^3.CHOH.CH^3$, la réaction de déshydratation est plus facile que dans le cas des alcools primaires et le propylène est atteint avec un meilleur rendement.

La déshydrogénation conduit à l'acétone qui se retrouve dans les liquides condensés avec ses produits de crotonisation, oxyde de mésityle et phorone.

A 380-400°, il se dégage, par minute, 38 cc. de gaz contenant pour 100 vol. :

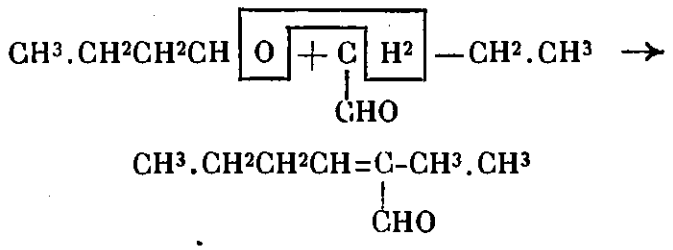
Carbures éthyléniques	40 vol.
Hydrogène, avec un peu de CO et de CO^2	60

Alcool butylique normal.

Avec le butanol-1. $CH^3.CH^2CH^2CH^2OH$, à la température de 400°, il se produit un abondant dégagement de gaz où l'on trouve :

Carbures éthyléniques	10 0/0
Hydrogène	87
CO et CO^2	2

Des liquides condensés, il est impossible de séparer par distillation le butanal-1 qui se produit cependant en quantité considérable, comme l'indique la forte proportion d'H. La distillation commence vers 75°, puis le thermomètre s'élève de façon continue au-dessus de 200°. Je n'ai pu obtenir, non plus, de combinaison bisulfitique. Ces faits n'ont rien de surprenant, le butanal se condensant sous l'action de la chaleur suivant l'équation (1) :



$$CH^3.CH^2CH^2CH\boxed{O\boxed{+C}H^2}-CH^2.CH^3 \rightarrow CH^3.CH^2CH^2CH=\underset{\underset{CHO}{|}}{C}-CH^3.CH^3$$

Alcool isobutylique.

L'alcool isobutylique $(CH^3)^2CHCH^2OH$ donne, par déshydratation, un mélange des 3 butènes; la réaction de déshydrogénation se manifeste par un fort dégagement d'hydrogène. La composition des gaz qui se dégagent est la suivante :

Carbures éthyléniques	12 0/0
Hydrogène	88

A l'inverse des autres alcools déjà étudiés, j'ai pu extraire des liquides condensés, l'aldéhyde isobutyrique par sa combinaison bisulfitique, et cela avec un excellent rendement.

Alcool isoamylique.

Les vapeurs d'alcool amylique de fermentation (E. 129-130°, mélange d'isobutylcarbinol et de méthyl-2-butanol-1), passant sur du sulfate de zinc anhydre chauffé à 380-400°, donnent lieu à un

1) BELSTEIN, 4e éd., t. 1, p. 663.

important dégagement gazeux. Après avoir fait barboter les gaz dans un laveur à SO^4H^2 concentré pour arrêter les vapeurs d'amylènes, entraînées malgré une réfrigération énergique, j'ai recueilli 30 cc. de gaz, constitué principalement par de l'hydrogène, avec un peu de CO et de CO^2.

L'action déshydrogénante est très importante et l'aldéhyde valérique formée donne immédiatement la combinaison bisulfitique, ce qui rend sa séparation très aisée.

Alcool méthylique.

L'alcool méthylique se comporte différemment des autres alcools primaires vis-à-vis des catalyseurs de déshydratation (1); s'il subit une déshydratation, on obtient l'oxyde de méthyle; mais, avec les catalyseurs mixtes, cette réaction est peu importante, parfois même nulle : c'est le cas du sulfate de zinc.

A 380°, il est déshydrogéné partiellement :

$$H.CH^2OH \rightarrow H^2 + H.CHO$$

L'aldéhyde formique produite est à son tour dédoublée en CO et H. :

$$H.CHO \rightarrow CO + H^2$$

on n'en retrouve que très peu dans les liquides condensés, qui contiennent encore beaucoup d'alcool méthylique non transformé.

Pour un débit du tube capillaire de 0cc,2 d'alcool par minute, on recueille 15 cc. d'un mélange gazeux contenant :

H	65 0/0
CO	20
CO^2	15

La présence de CO^2 explique le charbonnement du catalyseur :

$$2CO \rightleftarrows C + CO^2$$

Acétone.

Nous avons vu précédemment que l'acétone produite par déshydrogénation de l'alcool isopropylique était condensée par SO^4Zn. J'ai étudié l'action directe de ce catalyseur sur les vapeurs d'acétone; à 300-320°, il ne se produit aucun dégagement gazeux; à 400°, quelques bulles de gaz se dégagent; les produits liquides

(1) P. Sabatier et Mailhe, *Ann. chim. Phys.* (8), 1910, t. 20.

condensés contiennent encore beaucoup d'acétone, mais décolorent énergiquement le brome. Par distillation, on recueille de 180 à 200° des produits où se retrouve nettement l'odeur de la phorone. Ces produits, dus à une déshydratation externe, n'existent pas dans une proportion supérieure à 4 ou 5 0/0. :

$$CH^3.CO.CH^3 + CH^3.CO.CH^3 \rightarrow \underset{\text{Oxyde de mésityle.}}{CH^3.CO.CH=C(CH^3)^2} + H^2O$$

$$(CH^3)^2C=CH.CO.CH^3 + CO(CH^3)^2 \rightarrow \underset{\text{Phorone}}{(CH^3)^2.C=CHCOCH=C(CH^3)^2}$$

Glycérine.

On sait que la glycérine est déshydratée en acroléine par le bisulfate de potasse, soit chimiquement, en employant 2 parties de bisulfate pour une de glycérine, soit catalytiquement en employant 10 0/0 de bisulfate (1). Le sulfate de magnésium et le sulfate d'aluminium anhydres conviennent également pour cette transformation. J'ai pensé que le sulfate de zinc pourrait de même être utilisé et cela d'autant mieux que sa solubilité dans la glycérine est notable (35 0/0 de $SO^4Zn,7H^2O$ dans 100 de glycérine).

J'ai employé un dispositif indiqué par M. Senderens (2), qui consiste à chauffer, dans un ballon à distiller un mélange de glycérine et de sulfate de zinc. Deux thermomètres sont adjoints à l'appareil ; le réservoir de l'un plonge dans le liquide, le réservoir de l'autre est placé à l'orifice de sortie. On adapte un bon réfrigérant Vigreux à la tubulure latérale et les produits condensés sont reçus dans un récipient placé dans un mélange réfrigérant. On chauffe légèrement. Le thermomètre inférieur marquait 210-220°, le thermomètre supérieur 101-102°. Le poids du catalyseur était environ le 1/10 du poids de la glycérine. On obtient ainsi une distillation régulière d'un liquide qui se sépare en 2 couches. L'acroléine surnage et est facile à séparer par distillation. La couche inférieure est constituée par de l'eau contenant en dissolution de l'acroléine et un peu de glycérine entraînée :

$$CH^2OH.CHOH.CH^2OH \rightarrow 2H^2O + CH^2=CH.CHO$$

Il ne se produit pas de mousse comme avec SO^4KH, ce qui permet de continuer la distillation plus longtemps. La masse qui reste dans le ballon brunit et devient visqueuse, probablement à cause

(1) Senderens, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1911, t. 9, p. 375.

(2) Senderens, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1908, t. 3, p. 828; *C. R.*, 1910, t. 151, p. 530.

de la formation de polyglycérines par déshydratation externe entre une ou plusieurs molécules de glycérine.

Acide acétique.

L'action de SO^4Zn sur les vapeurs d'acide acétique est presque nulle à 250°. A 350°, le dégagement gazeux commence, très lent. Entre 380 et 400°, j'ai recueilli, par minute, 10 cc. de gaz composé de :

CO^2	95 0/0
CO	2-3

(traces de carbures éthyléniques)

La réaction est la suivante :

$$2.CH^3.CO^2H \rightarrow CO^2 + H^2O + CH^3.CO.CH^3$$

Les liquides condensés contiennent encore beaucoup d'acide acétique, de l'eau, de l'acétone et les produits dûs à l'action du catalyseur sur l'acétone.

Le catalyseur charbonne; de plus, vers la partie froide du tube à catalyse, on observe un léger sublimé nacré d'acétate de Zinc. SO^4Zn convient donc mal pour le dédoublement de l'acide acétique.

Conclusions.

En résumé, le sulfate de zinc anhydre se comporte vis-à-vis des alcools comme un catalyseur mixte, déshydratant et déshydrogénant; cette dernière réaction étant prépondérante, comme dans le cas de ZnO, on peut penser que, malgré sa stabilité vis-à-vis de la chaleur, SO^4Zn fonctionne au bout d'un certain temps comme sulfate basique; toutefois, son action catalytique est plus énergique que celle de l'oxyde, probablement à cause des condensations moléculaires subies par ZnO sous l'action de la chaleur; la réaction de déshydratation est également plus importante; ainsi, à 380°, avec l'éthanol, pour le même débit du tube capillaire, les dégagements gazeux avec SO^4Zn et ZnO sont les suivants :

	Volume gazeux dégagé par minute.	Carbures éthyléniques.	Hydrogène.
SO^4Zn	50 cc.	15 0/0	86 0/0
ZnO	12	6	94

L'action de SO^4Zn sur les alcools inférieurs est complexe,

l'aldéhyde produite étant, soit condensée, soit détruite; par contre, il permet d'obtenir très facilement, et avec d'excellents rendements, les aldhéhydes isobutyrique et isovalérique, ainsi que l'acroléine par déshydratation interne de la glycérine.

(Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 118. — Sur les halohydrines de l'oxyde de mésityle, par MM. PASTUREAU et H. BERNARD.

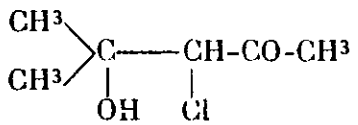
(19.7.1923.)

Les halohydrines de l'oxyde de mésityle ne sont point signalées dans la littérature chimique. L'oxyde de mésityle étant une matière première facile à obtenir à partir de l'acétone, nous avons essayé de préparer ses halohydrines dans le but de les utiliser comme agents synthétiques.

Nous avons constaté que l'oxyde de mésityle fixe normalement les acides hypochloreux, hypobromeux, hypoiodeux sur sa double liaison, pour donner les chlorhydrine, bromhydrine et iodhydrine correspondantes.

Parmi ces trois halohydrines, c'est la chlorhydrine qui s'obtient le plus facilement et avec le meilleur rendement. C'est elle que nous avons utilisée comme agent synthétique pour la préparation des glycérines tétrasubstituées à trois oxhydryles contigus.

Chlorhydrine de l'oxyde de mésityle.



L'oxyde de mésityle traité par l'acide hypochloreux donne cette chlorhydrine, si l'on admet que la fixation de l'acide hypochloreux se fait suivant les règles établies, l'oxhydryle allant sur l'atome de carbone le plus substitué.

Préparation. — L'acide hypochloreux a été préparé par le procédé de Baeyer Lauch Bamberger (action de l'acide borique sur une solution d'hypochlorite de calcium).

1kg,200 de chlorure de chaux a été épuisé par l'eau froide, de façon à obtenir 6 litres de solution. La solution ainsi obtenue titrait 38 gr. de chlore actif par litre. On a ajouté 300 gr. d'acide borique et, après 6 heures de contact, on a réparti dans six matras.

Dans chacun des matras, on ajoute 58 cc. d'oxyde de mésityle

(en tout 300 gr.). On agite, le mélange s'échauffe, sa température monte vers 60 degrés et il se fait un abondant précipité de borate de calcium.

Après environ seize heures de contact et des agitations fréquentes, on extrait trois fois à l'éther. Les éthers d'extraction sont réunis, lavés et desséchés sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est récupéré et le résidu est fractionné dans le vide sous 10 millimètres.

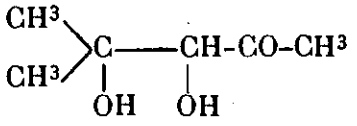
La chlorhydrine est constituée par un liquide huileux incolore, d'odeur camphrée un peu piquante, bouillant à 81° sous 10 millimètres. Elle se colore en violet puis en noir à la lumière, et se conserve bien dans un récipient de verre jaune.

On a ainsi obtenu 150 gr. de produit pur, soit 33 0/0 du rendement théorique. En réalité le rendement est plus élevé, car toutes les fractions du liquide distillé contiennent de la chlorhydrine.

En préparant l'acide hypochloreux à partir de la chlorurée par la méthode de Detoeuf (1), le rendement obtenu a été du même ordre.

Analyse. — Dosage du chlore par la méthode au sodium alcool et titrage volumétrique du chlorure alcalin. — Poids de la substance 0gr,1722; Cl 0gr,0410; Cl 0/0, 23.8. — Théorie 23.58.

La chlorhydrine saponifiée par le carbonate de potassium en solution aqueuse se transforme en glycol de l'oxyde de mésityle :



liquide bouillant à 109° sous 20 millimètres, réduisant, à froid, le réactif cuprosodique; déjà obtenu par Harries et Pappos dans l'action du permanganate de potassium sur l'oxyde de mésityle.

Bromhydrine de l'oxyde de mésityle.

L'oxyde de mésityle fixe également l'acide hypobromeux sur sa double liaison pour donner une bromhydrine.

Préparation. — L'acide hypobromeux a été préparé par le procédé de Read et Hook (2), à l'aide d'une solution aqueuse de brome à 2 0/0.

Dans 4 litres d'eau de brome à 2 0/0 vieille de deux jours, on

(1) *Bull. Soc. Ch.*, 1922, t. 31, p. 102.
(2) *Chem. Soc.*, 1920, p. 1214.

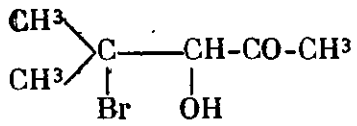
introduit 100 gr. d'oxyde de mésityle. On agite, la décoloration est immédiate. On ajoute du chlorure de sodium à saturation et on extrait trois fois à l'éther. L'éther est lavé, séché sur du sulfate de sodium anhydre, puis récupéré.

Le résidu, fractionné dans le vide, donne un produit passant à 73°-75° sous 20 millimètres.

On a ainsi obtenu environ 50 gr. de bromhydrine, soit un rendement de 25 0/0 du rendement théorique.

La bromhydrine se présente sous la forme d'une liquide huileux incolore fortement lacrymogène, se colorant en noir à la lumière.

Son point d'ébullition est trop bas pour correspondre à la chlorhydrine précédente, vraisemblablement elle doit avoir une constitution différente :



Analyse. — Dosage du brome par la méthode au sodium alcool. — Subst., 0gr,2184 ; Br, 0gr,0892 ; Br 0/0,40.8. — Théorie 41.

Saponifiée par le carbonate de potassium en solution aqueuse, elle donne comme la chlorhydrine, le glycol de l'oxyde de mésityle.

Iodhydrine de l'oxyde de mésityle.

L'iodhydrine de l'oxyde de mésityle a été préparée par la méthode classique de M. Bougault : action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur l'oxyde de mésityle en solution dans l'éther saturé d'eau.

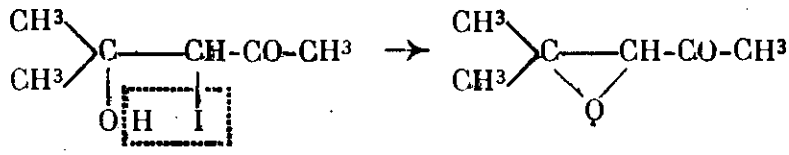
Préparation. — 46 cc. d'oxyde de mésityle (40 gr.) sont mis en solution dans 300 cc. d'éther saturé d'eau. On ajoute 44 gr. d'oxyde jaune de mercure, puis 100 gr. d'iode par petites portions. Durée 6 heures.

On obtient ainsi un mélange incolore. L'iodure mercurique est essoré et lavé à l'éther. Les éthers réunis sont lavés avec une solution d'iodure de potassium, avec une solution d'hyposulfite de sodium, puis à l'eau distillée. Après dessiccation sur du sulfate de sodium anhydre, l'éther est récupéré.

Il reste un liquide très fortement lacrymogène qui contient l'iodhydrine.

Cette iodhydrine est indistillable sous pression réduite, sans décomposition.

Réactions de l'iodhydrine. — L'iodhydrine a une grande tendance à perdre de l'acide iodhydrique pour donner l'oxyde d'éthylène correspondant :



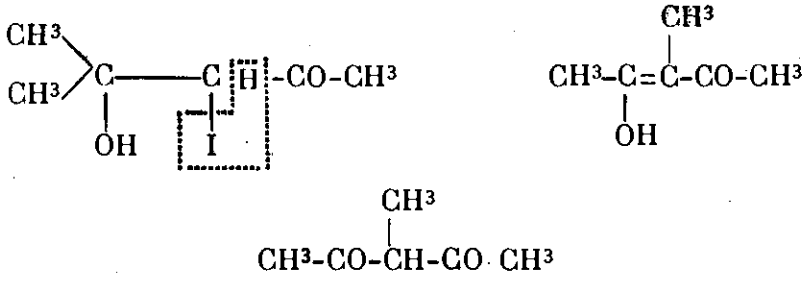
Le carbonate de potassium en solution aqueuse, transforme l'iodhydrine à l'ébullition en glycol de l'oxyde de mésityle, avec résinification partielle.

La potasse fondue et pulvérisée transforme l'iodhydrine au sein de l'éther anhydre en oxyde d'éthylène de l'oxyde de mésityle. Le mélange noircit fortement, l'iodhydrine étant très sensible à l'action des alcalis.

Le benzoate de sodium, qui avait été mis à réagir sur l'iodhydrine en solution alcoolique dans le but d'obtenir un éther benzoïque cristallisé, est décomposé avec mise en liberté d'acide benzoïque et formation de glycol et d'oxyde d'éthylène de l'oxyde de mésityle.

Action de l'azotate d'argent en solution aqueuse concentrée. — L'iodhydrine mise en solution dans l'éther est rapidement décomposée par l'azotate d'argent en solution aqueuse, en agitant le mélange. Il se fait de l'iodure d'argent, de l'acide azotique et du glycol de l'oxyde de mésityle qui passe en solution aqueuse, dans laquelle il est facile de le caractériser après avoir précipité l'excès d'azotate d'argent par le chlorure de sodium.

Nous avons cherché à caractériser sans résultat la méthylacétylacétone, qui aurait pu se produire par enlèvement d'acide iodhydrique sur le même atome de carbone :



La décomposition de l'iodhydrine par l'azotate d'argent se produit donc sans transposition moléculaire.

Action de l'oxyde d'argent sec. — L'oxyde d'argent sec transforme l'iodhydrine, en solution dans l'éther anhydre, en oxyde

d'éthylène $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C-CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ (O). Le rendement est beaucoup meilleur que par l'action de la potasse solide.

45 gr. d'iodhydrine sont mis en solution dans 300 cc. d'éther anhydre. On ajoute 97 gr. d'oxyde d'argent. Le mélange est agité fréquemment dans un flacon jaune bouché à l'émeri. Au bout de 12 heures, l'odeur lacrymogène de l'iodhydrine a disparu. On essore le mélange d'oxyde et d'iodure d'argent qui est ensuite lavé à l'éther. L'éther est récupéré et le résidu fractionné dans le vide sous 10 millimètres.

On recueille les fractions suivantes :

1re fraction.....	5gr	entre 30°	et 35°
2e —	10	entre 35	et 40
3e —	10	entre 40	et 45
4e —	10	entre 45	et 60

La 3e fraction est constituée par de l'oxyde d'éthylène pur.

Nous avons comparé ce produit avec celui obtenu par Weitz et Scheffer (1), par action de l'eau oxygénée en présence de soude sur l'oxyde de mésityle. Le produit de Weitz et Scheffer bout entre 44° et 48° sous 15 millimètres. Les deux produits sont identiques.

(Nancy, 16 juillet 1923.)

N° 119. — Sur la tétraméthylglycérine ; par MM. PASTUREAU et H. BERNARD.

(19.7.1923)

Les triols ayant leurs trois oxhydriles contigus, véritables homologues de la glycérine, sont des substances rares.

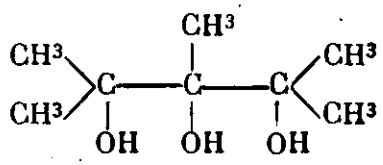
Paal et Zahn (2) ont donné en 1907 une méthode générale de préparation des glycérines diarylées :

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(Ar)_2$$

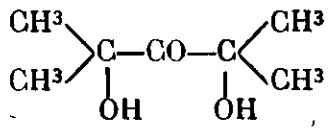
qui consiste à faire agir les organomagnésiens arylés sur le glycérate de méthyle $CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}OCH^3$.

(1) *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2327.
(2) *D. ch. G.*, 1907, p. 1819.

En 1907, M. l'abbé Lemaire (1) en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther mésoxalique C^2H^5O-OC-CO-CO-OC^2H^5, dans le but d'obtenir la pentaméthylglycérine :



obtint en réalité la tétraméthyldioxyacétone :



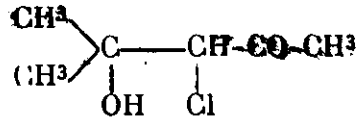
Faworsky (2) en 1913 obtint la pentaméthylglycérine fondant à 118-119°, en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la tétraméthyldioxyacétone qu'il avait obtenue à partir de l'isobutyrone $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ par action successive du brome, du perbromure de phosphore et saponification du dérivé dibromé $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CBr\text{-}CO\text{-}CBr<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ par le carbonate de potassium. La tétraméthyldioxyacétone de Faworsky fond à 42-43°, celle de Lemaire fond à 117-118°.

M. Delaby (3) a fait connaître en 1920 une intéressante méthode générale de préparation des glycérines monoalcoylées R-CHOH-CHOH-CH^2OH à partir de l'acroléine stabilisée CHO-CH=CH^2 (Moureu, Dufraisse), qui, traitée par un organomagnésien, donne l'alcoylvinylcarbinol R-CHOH-CH=CH^2. Celui-ci fixe deux atomes de brome sur sa double liaison pour donner un dérivé dibromé, qui est transformé en acétine, puis en glycérine.

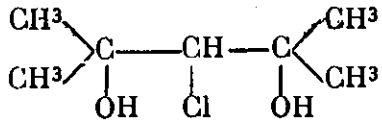
En 1921, MM. Moureu et Gallagher (4) ont obtenu la phénylglycérine C^6H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH par condensation de l'acroléine avec le bromure de phénylmagnésium. L'alcool phénylvinylique ainsi obtenu C^6H^5-CHOH-CH=CH^2 fixe trois atomes de brome pour donner la tribromhydrine de la phénylglycérine C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^2Br de laquelle on passe à la glycérine correspondante par l'intermédiaire de la triacétine.

(1) *C. R.*, 1907, p. 1200 (L. Henry).
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1913, p. 417 (Extraits).
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1920, p. 609.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 1009.

Nous avons montré (1) en 1922, que la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle :

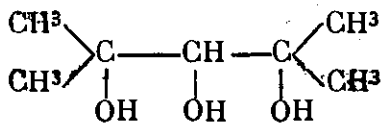


réagit normalement sur l'iodure de méthylmagnésium en donnant la chlorhydrine de la tétraméthylglycérine :



qui n'avait pu être obtenue par l'abbé Lemaire (2) dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther malonique monochloré.

La saponification de cette chlorhydrine nous a permis d'obtenir la tétraméthylglycérine :



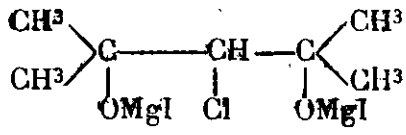
Chlorhydrine de la tétraméthylglycérine.

Préparation. — Dans un ballon de 1 litre, on prépare par la méthode habituelle l'iodure de méthylmagnésium avec : magnésium 24 gr. Iodure de méthyle 142 gr. Éther anhydre 200 cc.

Le ballon est placé dans une terrine et entouré de glace. On y fait tomber peu à peu un mélange de 45 gr. de chlorhydrine de l'oxyde de mésityle avec 200 cc. d'éther anhydre. On a ainsi un excès de magnésien de une molécule et demi environ.

La réaction est vive et l'introduction dure environ 5 heures, pendant lesquelles on agite fréquemment.

La combinaison magnésienne :



est soluble dans l'éther. Après une nuit de contact, on verse le contenu du ballon sur 500 gr. de glace pilée. On dissout la magnésie avec la quantité suffisante d'acide chlorhydrique à 25 0/0.

(1) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1555.
(2) *B. tr. ch. P.-B. et de la Belgique*, 1910, p. 47.

On décante la couche éthérée. La couche aqueuse est épuisée trois fois à l'éther. Les éthers réunis sont lavés avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau distillée, et séchés sur du sulfate de sodium anhydre.

L'éther est ensuite récupéré. Le résidu contient la chlorhydrine de la tétraméthylglycérine impure, qui cristallise parfois. On la purifie en la dissolvant dans l'eau chaude et en épuisant la solution aqueuse par l'éther après l'avoir saturée de chlorure de sodium.

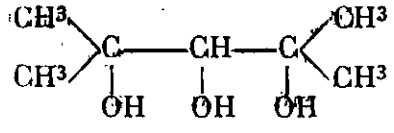
Le rendement de l'opération varie entre 40 et 60 p. 100.

Propriétés de la chlorhydrine. — La chlorhydrine de la tétraméthylglycérine pure se présente en beaux cristaux brillants et incolores fondant à 60 degrés au bloc de Maquenne.

Elle est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse. — Dosage du chlore (méthode sodium-alcool). — Poids de la substance : 0gr,1315; Cl, 0gr,0284; Cl 0/0, 21.5. — Théorie : 21.3.

Tétraméthylglycérine



La chlorhydrine précédente nous a permis d'atteindre assez facilement la tétraméthylglycérine.

C'est la saponification par le carbonate de potassium en solution aqueuse qui nous a fourni les meilleurs résultats.

Préparation. — La chlorhydrine en solution aqueuse est traitée à l'ébullition à reflux par deux fois la quantité théorique de carbonate de potassium.

Au bout d'une demi-heure, la saponification est achevée. On évapore à sec dans le vide, ou simplement au bain-marie. On extrait par l'alcool absolu. On évapore l'alcool et la glycérine cristallise. On la purifie en la recristallisant dans un mélange d'éther anhydre et d'alcool absolu.

Le rendement de la préparation est d'environ 60 0/0.

Propriétés. — La tétraméthylglycérine se présente sous la forme d'aiguilles brillantes fondant à 99 degrés au bloc de Maquenne.

Elle est très soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu et dans la pyridine, à peu près insoluble dans l'éther anhydre, dans l'éther de pétrole, dans la benzine et dans le chloroforme.

Analyse. — Poids de la substance : $0^{gr},1290$; CO^2, $0^{gr},2715$; H^2O, $0^{gr},1225$. — Ce qui donne : C 0/0, 57.3; H 0/0, 10.55. — Théorie pour $C^7H^{16}O^2$: C 0/0, 56.75; H 0/0, 10.81.

La tétraméthylglycérine oxydée par l'eau de brome et traitée en présence d'acide sulfurique, suivant la méthode de M. Denigès, par la codéine donne une coloration jaune fluorescente, virant au rouge acajou, par la résorcine elle donne une coloration rouge cerise fluorescente. Ces réactions de coloration sont vraisemblablement dues au formol qui se forme dans l'oxydation de la tétraméthylglycérine.

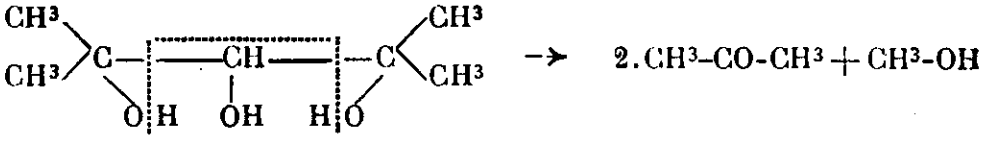
On obtient d'ailleurs des colorations du même genre avec une solution diluée de formol.

La tétraméthylglycérine chauffée avec le réactif mercurique de Denigès, donne au bout de peu de temps un précipité blanc formé par la combinaison de l'acétone avec le sulfate mercurique.

Oxydation de la tétraméthylglycérine par l'eau oxygénée en présence de sulfate ferreux.

En faisant agir les oxydants sur la tétraméthylglycérine, nous espérions obtenir la tétraméthyldioxyacétone, facilement identifiable par son point de fusion et son insolubilité dans l'eau.

Nous avons constaté que sous l'action des oxydants même les plus faibles, la molécule de la tétraméthylglycérine était démolie et qu'on obtenait de l'acétone, du formol et de l'acide formique :



C'est ainsi que lorsqu'on essaye de saponifier la chlorhydrine de la tétraméthylglycérine par l'oxyde d'argent humide pour obtenir la tétraméthylglycérine, on n'obtient que de l'acétone et du formiate d'argent.

L'action de l'eau oxygénée sur la tétraméthylglycérine a été réalisée de la façon suivante :

$1^{gr},5$ de tétraméthylglycérine ont été dissous dans 25 cc. d'eau oxygénée à 12 vol. On a ajouté une trace de sulfate ferreux. La température s'élève légèrement sans dépasser 22 degrés. Après 24 heures, il ne reste plus d'eau oxygénée. Le mélange est alors soumis à la distillation. Dans le liquide distillé, de réaction acide, on a caractérisé facilement l'acétone par la réaction de Legal et

par le réactif mercurique de Denigès. L'acide formique a été caractérisé à l'état de formiate de plomb. Le formol a été caractérisé par la coloration violette du réactif de Schiff en présence d'acide chlorhydrique.

On a vérifié que le résidu de la distillation ne contenait plus de tétraméthylglycérine.

Action de l'isocyanate de phényle sur la tétraméthylglycérine. — On chauffe légèrement dans un tube à essais $0^{gr},150$ de tétraméthylglycérine avec $0^{gr},350$ de carbanile.

La réaction se fait, mais on n'obtient pas l'uréthane prévue. Il se forme seulement de la diphénylurée et un produit de déshydratation de la glycérine, soluble dans l'ether anhydre qui l'abandonne par évaporation sous forme d'une masse vitreuse incolore.

Autres méthodes de synthèse de la tétraméthylglycérine.

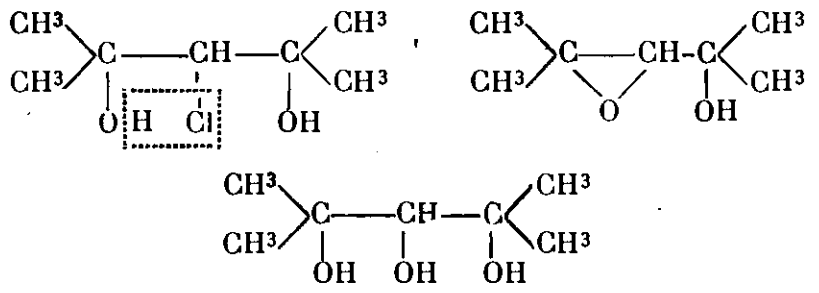
Nous avons également obtenu la tétraméthylglycérine par différentes autres méthodes :

I. — A partir de la chlorhydrine correspondante.

II. — A partir du diméthyl$_{2.4}$pentène$_3$ol$_2$.

I

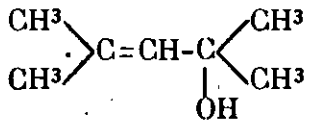
La chlorhydrine de la tétraméthylglycérine traitée par la potasse fondue et pulvérisée, au sein de l'éther anhydre, donne le glycide de la tétraméthylglycérine, qui par hydratation donne la tétraméthylglycérine :



Dans un flacon à l'émeri, on dissout 5 gr. de chlorhydrine dans 50 cc. d'éther anhydre. On ajoute 5 gr. de potasse fondue et pulvérisée. On agite à la machine pendant 6 heures. On filtre l'éther, qui par évaporation spontanée abandonne un liquide à odeur camphrée qui ne cristallise pas. Ce liquide est additionné de 5 cc. d'eau distillée et d'une goutte d'acide sulfurique au centième. Tout se dissout et par évaporation dans une cloche à acide sulfurique on obtient la tétraméthylglycérine cristallisée.

II

Le diméthylpenténol :



a été obtenu par von Fellenberg (1) en faisant agir l'oxyde de mésityle sur l'iodure de méthylmagnésium.

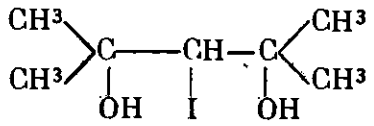
Nous avons obtenu cet alcool avec un rendement moyen de 61 p. 100 en refroidissant dans la glace pendant la réaction et en distillant dans un bon vide le produit rigoureusement neutre.

Le diméthylpenténol bout à 46° sous 12 mm.

Cet alcool non saturé nous a permis d'atteindre la tétraméthylglycérine de la façon suivante :

L'action de l'acide hypoiodeux sur le diméthylpenténol donne l'iodhydrine de la tétraméthylglycérine, qui est transformée en glycérine correspondante soit par l'intermédiaire du glycide soit par celui de l'acétine.

Iodhydrine de la tétraméthylglycérine



Cette iodhydrine s'obtient facilement par l'action de l'oxyde jaune de mercure et de l'iode sur le diméthylpenténol :

5gr,70 de diméthylpenténol sont dissous dans 50 cc. d'éther saturé d'eau. On ajoute 5gr,40 d'oxyde jaune de mercure, puis peu à peu 12gr,7 d'iode.

L'absorption de l'iode est rapide. On essore le biiodure de mercure. On le lave à l'éther. Les éthers réunis sont lavés avec une solution d'iodure de potassium, avec une solution d'hyposulfite de sodium, puis à l'eau distillée. On évapore ensuite l'éther et l'iodhydrine cristallise peu à peu.

L'iodhydrine de la tétraméthylglycérine, se présente sous la forme de cristaux brillants et incolores doués d'une odeur assez agréable et un peu piquante. Ils sont très altérables par la chaleur, un peu par la lumière, mais se conservent bien à l'obscurité.

Analyse. — Dosage de l'iode par la méthode de Baubigny et Chavanne. — Subst., 0gr,1548; AgI, 0gr,1404; I, 0gr,07589; I 0/0, 49.02. — Théorie : 49.2.

(1) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 3578.

Passage de l'iodhydrine à la tétraméthylglycérine.

1° L'iodhydrine mise en solution dans l'éther anhydre est traitée par deux fois la quantité théorique de potasse fondue et pulvérisée; dans un flacon à l'émeri placé sur la machine à agiter. Au bout de 2 heures la réaction est terminée. On filtre et par évaporation de l'éther on obtient le glycide qui s'hydrate et donne la tétraméthylglycérine cristallisée;

2° L'iodhydrine mise en solution dans l'éther est traitée à froid par l'acétate d'argent finement pulvérisé. On obtient ainsi l'acétine correspondante qui fond à 87° et qui, saponifiée par la chaux éteinte, donne également la tétraméthylglycérine.

Avant de réaliser le passage du diméthylpenténol à la tétraméthylglycérine par l'intermédiaire de l'iodhydrine, nous avons essayé le passage direct par la réaction de Wagner à l'aide du permanganate de potassium en solution aqueuse. Nous n'avons obtenu ainsi, que les produits d'oxydation de la tétraméthylglycérine : acétone, formol, acide formique.

Nous avons également essayé de passer du diméthylpenténol à la tétraméthylglycérine par l'intermédiaire de la chlorhydrine, mais la réaction de l'acide hypochloreux sur le diméthylpenténol est anormale et donne un produit cristallisé qui n'est pas la chlorhydrine attendue.

(Nancy, 16 juillet 1923.)

N° 120. — Sur la préparation et les propriétés du procellose, nouveau sucre obtenu à partir de la cellulose, par M. Gabriel BERTRAND et Mlle S. BENOIST.

(19.7.1923).

On sait, depuis Braconnot (1), que la cellulose est une espèce d'anhydride du glucose que l'on peut transformer complètement en ce sucre réducteur, par fixation d'eau, à l'aide des acides. La transformation a lieu d'après l'équation suivante :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O = nC^6H^{12}O^6$$

Mais on ignore la grandeur du coefficient n et la façon dont sont associés les restes de glucose.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1819, 2e série, t. 12, p. 172.

Skraup et König (1) ont fait faire, en 1901, un grand progrès à ce problème complexe. Ils ont reconnu que le produit essentiel de l'action de l'anhydride acétique sur la cellulose, obtenu à l'état cristallisé, en 1879, par Franchimont (2), était l'octacétate d'un nouveau disaccharide : le cellobiose ou cellose, dédoublable par hydrolyse en deux molécules de glucose. Cette découverte aurait permis de considérer la cellulose comme formée d'un certain nombre de molécules de cellose, unies entre elles avec élimination d'un nombre égal de molécules d'eau, si diverses objections ne s'étaient présentées depuis contre cette manière de voir. La plus importante est l'insuffisance du rendement en cellose qui, dans les meilleures conditions, ne dépasse pas les deux tiers de celui que l'on devrait atteindre. Encore ne s'agit-il là que d'un rendement établi d'après une méthode indirecte, la proportion de sucre réellement isolée étant beaucoup plus basse. A côté du cellose, on trouve du glucose et des substances amorphes qui n'ont pas encore été étudiées.

Nous nous sommes démandés si, parmi ces dernières, il n'existerait pas de produits intermédiaires entre la cellulose et le cellose, et nous en avons rencontré un, nettement défini, en étudiant les eaux-mères alcooliques de la cristallisation de l'octacétate de cellose. C'est celui que nous avons appelé procellose et dont nous allons décrire le mode de préparation et les propriétés.

Préparation du procellose.

Acétolyse de la cellulose. — Cette opération est exécutée eu suivant la technique de Maquenne et Goodwin (3), à peine modifiée dans ses détails.

Du papier à filtre, non desséché, est découpé en bandelettes, de 12 à 15 centimètres de longueur sur 1 à 2 centimètres de largeur, et distribué en portions de 15 grammes qui sont traitées séparément.

Pour cela, on mélange dans une fiole conique de 250 cc. 60 cc. d'anhydride acétique pur (distillé entre + 135° et + 140°) et 8 cc. d'acide sulfurique (de densité 1,835); on refroidit le mélange sous un courant d'eau jusqu'à la température ordinaire, puis on y introduit une portion de 15 gr. de papier, le plus rapidement possible, en entraînant les bandelettes avec une tige de verre un

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 1901, t. **34**, p. 1115.
(2) *Ber. d. chem. Ges.*, 1879, t. **12**, p. 1941.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 3e série, t. **31**, p. 854.

peu épaisse et en agitant vivement pour éviter la formation de masses compactes qui tendraient à se carboniser.

La masse, d'abord pâteuse, brunit tout en se liquéfiant et sa température s'élève jusque vers 80-90°. On chauffe alors avec précaution, en agitant le liquide avec un thermomètre, jusqu'à +100-105°. Dans quelques opérations, sans doute plus rapidement menées, il n'a pas été nécessaire de chauffer, la température s'est élevée d'elle-même à +100-105°. On maintient la température stationnaire, toujours en agitant, pendant quelques secondes : le liquide prend une couleur rouge acajou assez foncée; on le verse alors en filet mince dans un litre d'eau froide, placée dans un verre à pied. Il se dépose un précipité floconneux abondant d'acétates, qui se rassemble bientôt en une masse d'abord visqueuse, épaisse, puis demi-solide. On recueille ce précipité sur un entonnoir en porcelaine et on lave soigneusement, trois ou quatre fois, le sortant du filtre et le triturant chaque fois dans l'eau, jusqu'à disparition de la réaction acide. Enfin, on le sèche à l'étuve à +37° pendant 24 heures.

Séparation de l'octacétate de cellose. — 500 gr. de précipité séché et pulvérisé sont introduits dans un ballon avec 2 litres d'alcool à 95 cc. On porte à l'ébullition jusqu'à dissolution des acétates et l'on filtre en se servant d'un entonnoir à filtration chaude. L'octacétate de cellose ne tarde pas à se déposer par refroidissement et, après 24 heures, la cristallisation est complète. Les cristaux sont essorés à la trompe et pourront servir directement à la préparation du cellose. Les eaux-mères filtrées restent limpides, même après plusieurs jours, et lorsqu'on les concentre à la moitié de leur volume elles ne laissent pas déposer d'octacétate. Elles en renferment cependant une certaine quantité qui reste dissoute avec le mélange des autres acétates.

100 gr. de papier, traités comme il vient d'être décrit, donnent environ 200 gr. de précipité sec, d'où on retire 30 gr. d'octacétate de cellose. Il reste donc en solution environ 170 gr. de divers corps acétylés.

Saponification des acétates solubles. — Un demi-litre d'eau-mère est versé dans un verre à pied, d'une capacité double, placé dans une terrine d'eau froide. On ajoute, peu à peu, une solution alcoolique de potasse à 30 0/0, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. 100 à 125 cc. suffisent pour atteindre ce résultat. Il faut ajouter la potasse par petites quantités, en agitant sans cesse, et de manière à éviter un échauffement supérieur à 25 ou 30°. Le précipité, de couleur jaune brun, gluant, n'est autre chose que la

combinaison potassique du sucre, ou plutôt des sucres libérés de leurs acétates. Il adhère vite aux parois du verre. Après avoir décanté le liquide surnageant, on le lave deux ou trois fois avec de l'alcool à 95°, puis on le dissout dans la plus petite quantité d'eau possible, en continuant à refroidir. La dissolution est assez lente et on doit l'activer par trituration avec un gros agitateur. Dès qu'elle est complète, on en précipite le potassium par l'acide perchlorique et l'alcool et, après un repos de quelques heures, on essore à la trompe. Le liquide est alors concentré par distillation dans le vide.

Pour atteindre une plus grande séparation du perchlorate, dont la présence gêne beaucoup les opérations ultérieures, la distillation est interrompue quand le liquide est encore assez fluide, on ajoute un peu d'alcool et on abandonne durant quelques heures. Il se dépose, en général, des cristaux très nets de perchlorate, que l'on sépare à la trompe, et l'on poursuit la distillation du liquide jusqu'à consistance de sirop épais. Le poids de celui-ci est environ de 50 0/0 du poids de la cellulose primitive.

Fractionnement du sirop. — On épuise systématiquement le sirop à l'ébullition, d'abord par l'alcool à 95°, puis par l'alcool à 85°. Pour cela, on ajoute un demi-litre d'alcool fort à 250 gr. de sirop et l'on fait bouillir le mélange au réfrigérant ascendant pendant une trentaine de minutes. Le ballon est ensuite bouché et abandonné au refroidissement complet jusqu'au lendemain. Du sirop se dépose en abondance. On décante la solution limpide, légèrement sursaturée, dans un matras propre et sec et on l'abandonne à la cristallisation, dans un endroit dont la température soit aussi fixe que possible. Si, par suite de l'agitation, la solution se trouble aussitôt après la décantation, on la réchauffe au bain-marie de quelques dixièmes de degrés, pour l'éclaircir, et on l'abandonne ensuite. Si elle laisse déposer des gouttelettes dans les 24 heures, on la décante dans un nouveau matras. Il ne faut pas qu'il y ait des gouttelettes de sirop contre les parois du matras si l'on veut obtenir des cristaux propres.

Après qu'on a décanté la première solution alcoolique, on traite le résidu indissous de la même manière que le sirop, et ceci autant de fois qu'il est nécessaire pour enlever la presque totalité du cellose. Après les premiers traitements, le sirop fortement déshydraté prend l'aspect de cailloux durs qu'il faut sortir du ballon et pulvériser au mortier, afin de pouvoir continuer le fractionnement d'une manière utile. On pourrait aussi redissoudre dans l'eau et évaporer dans le vide à consistance

de sirop épais, avant de faire bouillir avec une nouvelle quantité d'alcool.

Six à huit traitements suffisent, en général, pour atteindre le résultat indiqué. A ce moment, la solubilité est tombée à environ un 1/2 0/0 et il ne reste plus qu'une centaine de grammes de substances indissoutes.

On remplace alors l'alcool à 95° par de l'alcool à 85° et l'on continue les traitements comme plus haut, ou mieux on redissout chaque fois le résidu dans une quantité d'eau convenable pour obtenir, après mélange avec de l'alcool fort, 300 cc. de dissolvant au titre de 85°. On opère la dissolution au bain-marie et l'on ajoute l'alcool par petites portions au liquide chaud. Chaque addition provoque une abondante précipitation. Après une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir complètement et l'on décante, en observant les précautions déjà décrites. Il faut huit à dix opérations semblables pour extraire pratiquement ce qu'il y a de soluble dans l'alcool à 85° (1).

Après un temps variable, de quelques jours à quelques semaines, des cristaux, ayant l'aspect de petites boules, apparaissent contre les parois des matras. On attend qu'ils n'augmentent plus, c'est-à-dire quelques mois, et on les recueille en décantant l'eau-mère, séchant les matras dans une atmosphère en contact avec de l'acide sulfurique concentré, ouvrant enfin les panses au diamant. Les cristaux adhèrent un peu aux parois des matras; on les détache avec un scalpel.

On examine alors, séparément, chaque dépôt cristallin. Ceux qui proviennent de l'alcool à 95° renferment surtout du perchlorate de potassium et du cellose, tandis que ceux obtenus avec l'alcool à 85° sont formés, pour la plupart, du nouveau sucre à l'état presque pur. On rassemble tous les dépôts fondant entre +205° et +210°, dont le rapport des pouvoirs réducteurs, après et avant l'hydrolyse, est voisin de 2, et on les purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool à 85°.

Les eaux-mères alcooliques du procellose sont réunies d'autre part, évaporées dans le vide à consistance de sirop et ce dernier soumis à un second fractionnement. On obtient de la sorte des portions intermédiaires et une nouvelle quantité de procellose.

(1) Mais il reste encore une proportion notable de substances, solubles dans des alcools de plus en plus dilués, donnant, à la fin, avec l'eau, des solutions gélatineuses, et dont le rapport des pouvoirs réducteurs, après et avant hydrolyse, s'élève de plus en plus. C'est ainsi que nous avons extrait par l'alcool à 65 centièmes une substance dont le pouvoir rotatoire était de +30° et l'augmentation de pouvoir réducteur par hydrolyse de 280 0/0.

Malgré le nombre et la longueur de ces opérations, les rendements sont peu élevés. Nous n'avons rassemblé jusqu'ici qu'entre une et deux parties du nouveau sucre pour 100 parties de cellulose.

Propriétés du procellose.

Propriétés physiques. — Le procellose se dépose lentement de l'alcool à 85° en croûtes de sphérocristaux, translucides au sein de leur eau-mère, blancs et opaques après dessiccation.

Simplement desséchés à l'air, à la température du laboratoire ou dans une étuve à +37°, les cristaux renferment deux molécules d'eau. Ils perdent rapidement la première quand on les place dans le vide sur l'acide sulfurique, à 37° ; mais très difficilement la seconde : la perte ne dépasse guère la proportion d'une molécule et demie après plusieurs semaines. Nous avons obtenu une déshydratation complète, en une quinzaine de jours, en plaçant les cristaux dans le vide, à 45°, sur l'anhydride phosphorique, ou bien, en deux à trois jours, en les chauffant à l'air libre, dans une étuve à 90°. Le procellose anhydre reprend de l'eau à l'air avec une grande rapidité: il suffit de quelques minutes pour qu'il en récupère déjà la proportion d'une demi-molécule. Ces propriétés ne doivent pas être perdues de vue dans la détermination des prises d'essais qui servent à l'analyse élémentaire et aux autres expériences quantitatives. En général, nous opérions sur la substance partiellement déshydratée dans le vide sulfurique, en conservant un échantillon sur lequel nous mesurions la teneur résiduelle en eau de cristallisation.

Le procellose est très soluble dans l'eau, d'où il recristallise par évaporation à froid, à peu près comme le glucose. Il est pratiquement insoluble dans l'alcool concentré et ne commence à se dissoudre un peu que dans l'alcool dilué à partir de 85 cm. C'est ainsi que sa solubilité dans l'alcool à 70 0/0 n'est encore que de $1^{gr},2$ par litre, à la température de 18°.

L'instabilité de son hydrate et, inversement, l'avidité pour l'eau atmosphérique de sa poudre déshydratée, rendent la détermination de son point de fusion un peu indécise. Nous avons trouvé, au bloc Maquenne, des chiffres compris entre 206° et 212°.

Le pouvoir rotatoire, mesuré après 24 heures sur une solution aqueuse à 4,77 0/0, a donné $[\alpha]_D = +22°,8$, à la température de 21°. Une seconde détermination, quelques heures plus tard, a simplement confirmé cette valeur.

Composition et propriétés chimiques. — La composition du

procellose répond à celle d'un trisaccharide du glucose. Voici les chiffres fournis par l'analyse élémentaire et rapportés au corps anhydre :

	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100
Trouvé	42,74	6,49
Calculé pour $C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43
— $C^{18}H^{32}O^{16}$	42,85	6,35
— $C^{24}H^{42}O^{21}$	43,24	6,30

La cryoscopie a d'ailleurs donné, pour 2gr,382 de sucre anhydre dissous dans 48gr,238 d'eau distillée, un abaissement de la température de congélation de 0°,193, correspondant à un poids moléculaire de 473. Or, on a obtenu avec le cellose, à la même concentration, 286 et le calcul donne pour :

Un disaccharide	342
Un trisaccharide	504
Un tétrasaccharide	666

Le procellose renferme une fonction aldéhydique libre.

Nous avons préparé son osazsne de la manière suivante : 0gr,5 de sucre, dissous dans 10 cc. d'eau, ont été additionnés de 10 cc. de réactif contenant 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine fraîchement cristallisé et 1gr,5 d'acétate de sodium. Le mélange a été chauffé quelques minutes au bain-marie, puis filtré sur un filtre mouillé et recueilli dans un tube qui a été scellé à la lampe pour éviter l'action oxydante de l'air. Il a été maintenu, ensuite, pendant une heure au bain-marie bouillant et abandonné au refroidissement : il s'est déposé, peu à peu, une ozasone d'une belle couleur jaune.

Après refroidissement complet, l'ozasone a été recueillie et lavée à l'eau froide, à plusieurs reprises; bien que ces dernières opérations aient été exécutées le plus rapidement possible, l'osazone a bruni assez fortement.

Après séchage dans le vide, sur l'acide sulfurique, l'osazone pesait 0gr,130. Une expérience comparative faite avec du cellose a donné un rendement de 0gr,150.

L'azote a été dosé par la méthode de Dumas, avec emploi de la trompe à mercure, sur 0gr,1249 de substance. Nous avons trouvé 8,12 0/0, les proportions calculées étant pour les osazones :

D'un disaccharide	10,76
D'un trisaccharide	8,21
D'un tétrasaccharide	6,63

Le pouvoir réducteur du procellose a été déterminé par la

méthode de G. Bertrand (1). Les chiffres suivants ont été obtenus :

Sucre en milligr.	Cuivre en milligr.
10	11,15
20	21,4
30	30,4
40	40,5
50	50,5

Comme $50^{mg},65$ de cuivre sont précipités, dans les mêmes conditions, par $25^{mgr},55$ de glucose, le pouvoir réducteur du procellose est donc, aux concentrations correspondantes, de 51,1 0/0, soit très sensiblement la moitié de celui du glucose.

Dans ces conditions, le rapport du pouvoir réducteur théorique après hydrolyse, qui est de $\frac{180 \text{ (poids moléc. du glucose)} \times 3}{504 \text{ (poids moléc. du procellose)}}$ $=107,1$ 0/0, au pouvoir réducteur avant hydrolyse est exprimé par $107,1/51;1=2,1$. C'est, dans les limites des erreurs expérimentales, le résultat que nous avons trouvé.

En effet, nous avons chauffé au bain-marie bouillant, dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant, $0^{gr},3$ de sucre avec 77 cc. d'eau et 3 cc. de solution d'acide chlorhydrique, et nous avons mesuré le pouvoir réducteur, d'heure en heure, sur une portion du liquide. Puis nous avons calculé les poids de cuivre précipité en glucose par rapport à 100 de procellose initial, et voici le tableau des chiffres obtenus :

Heures d'hydrolyse	Pouvoir réducteur
1	73,1
2	90,0
3	98,0
4	103,0
5	107,0
6	108,0
7	108,2

Comme on voit, l'hydrolyse a été complète après 5 à 6. h (2) et elle a fourni une proportion de glucose qui correspond à trois molécules pour une de procellose.

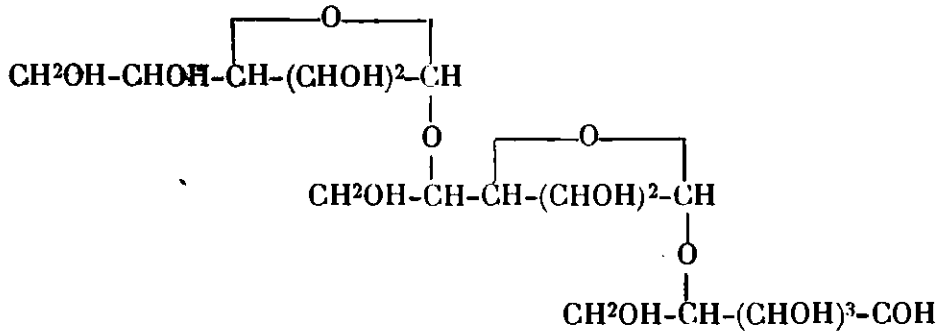
Constitution du procellose.

D'après la composition élémentaire, la teneur en eau de cristallisation, la dépression cryoscopique, l'action de la phénylhydrazine et l'hydrolyse acide, le procellose est un triglucoside réducteur.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 3e série, t. **25**, p. 1285.

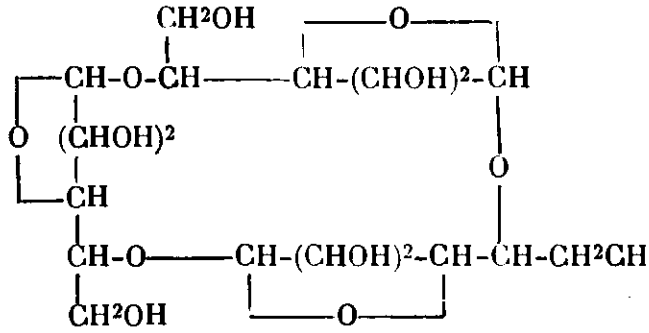
(2) Dans les mêmes conditions, le cellose aurait été hydrolysé en 2 heures.

Si l'on admet, comme cela est vraisemblable, que le nouveau sucre est un produit d'hydrolyse intermédiaire entre la cellulose et le cellose, on doit le représenter par la formule développée suivante :



en tenant compte des résultats obtenus récemment par Irvine et Hirst (1), d'après lesquels tous les restes de glucose engagés dans la molécule de la cellose sont liés par les chaînons carbonés 1 et 5.

Le procellose dériverait alors de l'unité moléculaire qu'Irvine et Hirst supposent exister dans la cellulose :

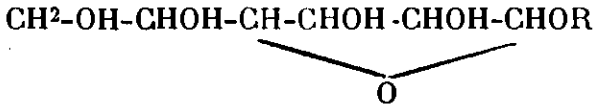


par fixation d'une molécule d'eau et ouverture de la chaîne triglucosique. Par hydrolyse, il donnerait d'abord une molécule de glucose et une de cellose, puis, finalement, trois molécules de glucose.

N° 121. — Sur quelques glucosides et galactosides de thiols; par E. POTEL.

(26.7.1923.)

Tous les glucosides synthétiques d'alcools préparés jusqu'à ce jour, et la plupart des glucosides naturels dont la constitution est nettement établie, répondent au schéma général suivant :



(1) *J. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 518.

dans lequel OR est un résidu d'alcool, à fonctions multiples ou non. Etant donné la grande analogie des réactions des alcools avec les réactions des thiols, il était à prévoir que ceux-ci donneraient des corps de même structure dans lesquels le reste OR serait remplacé par le résidu SR. Les travaux de Fischer sur ce point ont montré qu'il ne paraissait pas en être ainsi, car il obtint des composés renfermant deux atomes de soufre auxquels il attribua la formule de véritables acétals :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\begin{cases}SR\\SR\end{cases}$$

Ses expériences à ce sujet furent peu nombreuses : dans la série des thiols normaux gras par exemple, un seul corps fut préparé : l'éthyl-dérivé :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\begin{cases}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{cases}$$

Désireux de voir si cette forme acétal était le type des combinaisons d'un thiol et d'un hexose, ou simplement une exception nous avons été conduits à faire toute une série de composés de ce genre qui nous permit de formuler une conclusion générale.

Alors que pour l'obtention des glucosides d'alcools bien des méthodes ont été établies et employées, soit par Fischer, soit par ceux qui après lui se sont occupés de la question, il semble que pour les glucosides de thiols on en soit resté à la méthode primitive : la condensation par l'acide chlorhydrique en solution concentrée. Etant donné le but que nous nous proposions et afin que notre comparaison soit plus rigoureuse nous n'avons employé que cette seule méthode, projetant dans un travail ultérieur d'appliquer aux glucosides de thiols, les moyens de synthèse appliqués aux glucosides d'alcools, en particulier la méthode de condensation des pentacéto-halogéno-hexoses.

n-Propyl-mercaptal-glucoside. — Ce corps a été préparé suivant la méthode déjà appliquée par Fischer au glucoside éthylmercaptal.

Dans une fiole d'Erlenmeyer on dissout à chaud 5 gr. (1 molécule) de glucose pur, anhydre, dans 5 gr. d'acide chlorydrique concentré ($d = 1,2$). Le liquide, légèrement coloré en brun, est complètement refroidi, et on y ajoute 4 gr. de *n*-propane-thiol (2 mol.), les deux liquides ne se mélangent pas, le mercaptan plus léger formant la couche supérieure. La fiole est bouchée au liège

et on l'agite énergiquement en la maintenant dans un bain-marie porté vers 30°, tout en ayant soin de la déboucher de temps à autre pour donner issue à l'air et aux vapeurs qui font pression à l'intérieur. En 1/4 d'heure au maximum (pour les quantités indiquées) le contenu de la fiole est devenu homogène : il n'y a plus de couches séparées. On verse alors le liquide dans une capsule et on l'abandonne 12 heures (une nuit) à l'évaporation spontanée.

On obtient ainsi un gâteau cristallin, brunâtre qu'on essore à la trompe, lave à l'eau puis à l'alcool froids. La masse blanche résiduaire est dissoute dans l'eau ou l'alcool bouillants et la solution filtrée abandonne par refroidissement, et suivant sa concentration de longues aiguilles soyeuses ou des plaquettes nacrées rappelant l'acide borique, parfois même elle se prend totalement en masse. Les cristaux purifiés par plusieurs recristallisations dans l'eau ou l'alcool bouillants fondent à 146°. Ils sont extrêmement peu solubles dans ces deux véhicules froids, dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène.

Même soigneusement purifiés, ils présentent toujours une faible odeur désagréable que l'éther leur enlève mais qui reparaît au bout de quelques heures, preuve d'une légère décomposition spontanée.

A l'analyse nous avons obtenu les chiffres suivants :

Analyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,3435; poids de substance pour doser S, 0gr,173 (méthode de Pearson); sulfate de baryum pesé, 0gr,255.

		Calculé pour la forme :	
	Trouvé.	Acétal.	Glucoside.
C 0/0	46.19	45.85	45.37
H 0/0	8.48	8.28	7.56
S 0/0	20.19	20.38	13.44

Le glucoside *n*-propyl-mercaptal, comme l'éthyl-dérivé de Fischer, possède donc la forme acétal, sa structure n'est pas la même que celle du glucoside dérivé de l'alcool propylique, obtenu par la même méthode et dans des conditions identiques.

n-*Propyl-mercaptal-galactoside.* — Ce corps s'obtient par le même mode de préparation que le glucoside, mais en employant 5 gr. de galactose et omettant le lavage du gâteau cristallin à l'alcool. Il se présente en longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants, un peu dans l'alcool froid, insolubles dans les autres solvants usuels et fondant à 130-131°.

Analyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,4142; poids de substance pour doser S, 0gr,100; sulfate de baryum pesé, 0gr,148.

	Trouvé.	Calculé pour la forme : Acétal.	Glucoside.
C 0/0	45.67	45.85	45.37
H 0/0	8.41	8.28	7.56
S 0/0	20.35	20.38	13.44

n-Butyl-mercaptal-glucoside. — On opère comme pour l'homologue inférieur en partant de 5 gr. (2 mol.) de *n*-butanethiol et de 5 gr. de glucose. La marche de l'opération est la même avec cette différence qu'il faut élever la température vers 40°. On obtient de fines aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 124-125° dont la solubilité dans les divers solvants est comparable à celle du *n*-propyl-mercaptal glucoside. Elles semblent également se décomposer lentement à la température ordinaire.

Analyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,3314; poids de substance pour doser S, 0gr,100; sulfate de baryum pesé, 0gr,1355.

	Trouvé.	Calculé pour la forme : Acétal.	Glucoside.
C 0/0	49.02	49.12	47.61
H 0/0	8.95	8.77	7.93
S 0/0	18.56	18.71	12.69

n-Butyl-mercaptal-galactoside. — Ce corps a été préparé comme le précédent en substituant le galactose au glucose. Il se présente en aiguilles soyeuses, blanches, fondant à 122-123° et de solubilité analogue au dérivé obtenu avec le glucose; il est seulement un peu plus soluble dans l'alcool froid.

Analyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,3202; poids de substance pour doser S, 0gr,100; sulfate de baryum pesé, 0gr,136.

	Trouvé.	Calculé pour la forme : Acétal.	Glucoside.
C 0/0	49.17	49.12	47.61
H 0/0	8.91	8.77	7.93
S 0/0	18.63	18.71	12.69

n-*Heptyl-mercaptal-glucoside.* — La préparation de ce dérivé a été effectuée en partant de 5 gr. (1 mol.) de glucose, de 5 gr. d'acide chlorydrique concentré ($d = 1,2$) et de 7 gr. (2 mol.) de *n*-heptanethiol. La combinaison se fait assez difficilement : ce n'est qu'après

un séjour de plusieurs heures au bain-marie à 50° et une agitation énergique que le liquide devient homogène. Par refroidissement il se prend en une masse brune qu'on essore à la trompe et qu'il est assez difficile de purifier, étant donné son insolubilité dans presque tous les dissolvants. L'alcool bouillant employé en grande quantité nous a permis néanmoins d'en retirer une poudre cristalline blanche fondant à 116-118°.

Analyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,2898; poids de substance pour doser S, 0gr,100; sulfate de baryum pesé, 0gr,1085.

		Calculé pour la forme :	
	Trouvé.	Acétal.	Glucoside.
C 0/0	56.02	56.33	53.06
H 0/0	10.06	9.85	8.84
S 0/0	14.87	15.02	10.88

n-Heptyl-mercaptal-galactoside. — Il se forme plus facilement que le glucoside correspondant et est plus soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement en cristaux nacrés fondant à 113-115°, complètement insolubles dans l'eau même à l'ébullition, ainsi que dans tous les solvants usuels.

Anplyse. — Poids de substance pour doser C et H, 0gr,282; poids de substance pour doser S, 0gr,100; sulfate de baryum pesé, 0gr,109.

		Calculé pour la forme :	
	Trouvé.	Acétal.	Glucoside.
C 0/0	56.70	56.33	53.06
H 0/0	9.99	9.85	8.84
S 0/0	14.93	15.02	10.88

La formation des hexosides sulfurés semble être de plus en plus difficile au fur et à mesure que les thiols employés à leur préparation s'enrichissent en carbone. L'éthyldérivé se forme en effet à la température ordinaire avec dégagement de chaleur, pour obtenir le propyl il est nécessaire de chauffer vers 30°, le butyl ne se forme que vers 40° et enfin l'heptyldérivé exige une élévation de température allant à 50-60°.

Le galactose se combine plus facilement que le glucose, et il semble que les deux réagissent plus facilement lorsque leur solution chlorhydrique est légèrement caramélisée.

La solubilité des hexosides sulfurés dans l'eau, presque nulle à froid décroît rapidement à chaud avec l'enrichissement de la molécule en carbone, les termes élevés étant complètement insolubles.

Tous ces composés sont hydrolysés à chaud par les acides étendus avec régénération des thiols et des hexoses correspondants. Ils se dissolvent dans les alcalis, l'hydrogène fixé sur le même carbone que les groupes sulfurés étant substituable par un métal : les acides à froid, les précipitent inaltérés de cette combinaison. Ils ne sont pas réducteurs et ne se combinent pas avec les hydrazines.

Enfin nos analyses ont montré que tous ces composés étaient formés par la combinaison de deux molécules de thiol et d'une molécule d'hexose : ce sont des glucosides à type acétal.

Dans les mêmes conditions, les alcools ne se combinent avec les monoses que molécule à molécule en donnant des composés à liaison interne caractéristique. Fischer suppose toutefois que dans ces réactions il se forme d'abord l'acétal oxygéné :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\begin{cases}OR\\OR\end{cases}$$

qui, instable dans les conditions des expériences, se transforme en glucoside proprement dit avec élimination d'une molécule d'alcool :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\begin{cases}OR\\OR\end{cases} \rightarrow$$

$$R\text{-}OH + CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}\underbrace{CH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH}_{O}\text{-}OR$$

Il semble au contraire que l'acétal sulfuré soit stable dans les conditions que nous avons envisagées, une fonction alcool du résidu hexosique n'étant pas apte à réagir avec un groupe SR pour donner élimination d'un thiol et formation d'un glucoside sulfuré à liaison interne susceptible de posséder les deux variétés α et β et peut-être capable de subir l'hydrolyse diastasique.

Lorsqu'en juin 1922 nous avons présenté ce travail devant la Faculté des Sciences de Rennes comme diplôme d'études supérieures, nous projetions d'appliquer aux glucosides sulfurés les autres modes de synthèse utilisés à la préparation des glucosides d'alcools et en particulier la méthode de Michælis (condensation des pentacéto-halogéno-hexoses avec les dérivés sodés des alcools). Mais quelque temps plus tard nous apprenions que vers la fin de la guerre la question avait été étudiée et résolue en Allemagne. C'est seulement il y a quelques mois que nous avons pu consulter la collection des *Berichte* de guerre et y voir l'exposé de ces recherches, dont voici un bref résumé.

En 1918, MM. Schneider, Stiehler et Sepp (1) ont obtenu les glucosides sulfurés à liaison interne sous leurs deux variétés α et β, soit en faisant agir sur les glucosides sulfurés acétals le chlorure mercurique qui élimine un groupe SR à l'état de mercaptide, soit en faisant réagir sur le pentacéto-bromo-glucose les dérivés sodés des thiols.

A cette occasion ils ont préparé le glucoside *n*-propyl-mercaptal et les caractéristiques qu'ils en donnent sont les mêmes que celles que nous avons signalées.

Notre conclusion n'en reste pas moins entière : la méthode de condensation à l'acide chlorhydrique concentré qui permet d'obtenir directement les glucosides d'alcools à liaison interne ne permet pas d'obtenir les dérivés correspondants des thiols : dans les mêmes conditions les alcools et les thiols donnent des composés de structure très différente.

(Faculté des sciences de Rennes.
Laboratoire de M. le professeur Perrier.)

N° 122. — Sur l'acide hypobromeux et le dosage de l'acide hypobromeux et l'acide bromique; par Einar BIILMANN et Edmond RIMBERT.

(10.8.1923.)

Pour des recherches sur l'action de l'acide hypobromeux sur des phénols et des dérivés des phénols, il nous fallait une méthode pratique pour la préparation d'une solution d'acide hypobromeux libre et des méthodes assez rapides pour la détermination de l'acide hypobromeux et de l'acide bromique en présence l'un de l'autre. Dans le présent travail nous avons examiné la formation de l'acide hypobromeux par l'action de l'eau de brome sur le nitrate d'argent et sur l'oxyde d'argent, et, de plus, nous avons imaginé une méthode très simple pour la détermination de l'acide hypobromeux et de l'acide bromique, basée sur le fait que l'acide bromique ne réagit pas avec le phénol tandis que l'acide hypobromeux est fixé quantitativement par un excès de phénol en donnant des dérivés bromés.

Sur la préparation de l'acide hypobromeux.

Les solutions d'acide hypobromeux que nous avons employées au cours de nos essais furent préparées par l'action de l'eau de

(1) Schneider, Stiehler et Sepp, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 220.

brome, soit sur une solution de nitrate d'argent, soit sur l'oxyde d'argent. Les équations des réactions en question sont :

$$Br^2 + AgNO^3 + H^2O \rightarrow HOBr + AgBr + HNO^3$$

et

$$2Br^2 + Ag^2O + H^2O \rightarrow 2HOBr + 2AgBr$$

La première réaction nous donne une solution contenant de l'acide azotique, tandis que la seconde réaction devait nous donner une solution pure d'acide hypobromeux, si des réactions secondaires n'intervenaient pas. En plus des solutions primitives, nous avons employé des solutions distillées dans le vide à une température de 30-35°.

Selon les équations indiquées ci-dessus la préparation des solutions d'acide hypobromeux semble bien simple. En réalité, quelques particularités viennent compliquer les préparations.

Occupons-nous d'abord de la réaction entre le nitrate d'argent et l'eau de brome. Les solutions d'acide hypobromeux étant assez instables, il faut se servir d'un mode opératoire rapide. Avec un excès de nitrate d'argent la séparation du bromure d'argent par filtration est très difficile à froid, et il est obligatoire d'opérer à froid. Si, au contraire, on emploie un excès de brome, le bromure d'argent se dépose assez rapidement et est aisément séparé par filtration, mais la solution renfermera du brome libre. Un moyen pratique de s'en débarrasser consiste à faire passer un courant d'air à travers la solution. Nous avons constaté que, à l'aide d'un courant d'air, on peut, au bout d'un quart d'heure, décolorer complètement une solution aqueuse de brome de même teinte jaunâtre que les solutions d'acide hypobromeux en question. Quant à celles-ci, elles ne sont pas décolorées même si on les aère pendant deux heures. Leur coloration devient bien moins foncée, mais les solutions présentent toujours après une telle aération une teinte jaune-paille. Est-ce que ces solutions contiennent encore du brome libre? Selon les indications de Dancer (1), les solutions d'acide hypobromeux sont jaunes, et toutes les solutions distillées que nous avons obtenues ont présenté cette teinte. Mais, malgré tout, *les solutions non distillées* présentent des réactions qui *prouvent la présence de brome libre à côté des ions argent*, car si l'on ajoute du nitrate d'argent à ces solutions, on obtient un léger précipité de bromure d'argent, et, d'autre part, par addition d'eau de brome concentrée, on constate aussi une précipitation de bromure d'argent. Pour expliquer ces faits,

(1) *Lieb. Ann.*, 1863, t. 125, p. 240.

il faut considérer que, en réalité, nous avons affaire à deux réactions réversibles :

$$Br^2 + H^2O \rightleftarrows HBr + HOBr \qquad (I)$$

$$Br^- + Ag^+ \rightleftarrows AgBr \qquad (II)$$

Pour la réaction I, la constante de l'équilibre est (à 25°) :

$$K = \frac{[H^+][Br^-].[HOBr]}{[Br^2]} = 5,2 \times 10^{-9} \text{ (1)}$$

Les solutions que nous avons examinées ont été entre 0,1 *n* et 0,05 *n* par rapport à l'acide hypobromeux. Or, par suite de leur préparation faite par l'action du brome sur une solution de nitrate d'argent, la normalité par rapport aux ions hydrogène et aux ions nitrate s'exprime par le même chiffre que la molécularité de l'acide hypobromeux qui, dans la solution acide, est supposé non dissocié. Supposons encore que la concentration moléculaire du brome exprimée par $[Br^2]$ soit de 1 0/0 de la normalité de l'acide hypobromeux, ce qui indiquera l'ordre de grandeur. Alors nous pouvons calculer la concentration des ions brome dans les mélanges préparés par l'action du brome sur la solution de nitrate d'argent.

D'abord, si la concentration moléculaire de l'acide hypobromeux et les normalités des ions hydrogène et des ions nitrate sont de 0,1, et, selon nos suppositions la concentration moléculaire du brome de 0,001, nous aurons :

$$[Br^-] = \frac{5,2 \times 10^{-9} \times 0,001}{0,1 \times 0,1} = 5,2 \times 10^{-10}$$

tandis que si nous calculons avec les limites inférieures de concentration, nous aurons :

$$[Br^-] = \frac{5,2 \times 10^{-9} \times 0,0005}{0,05 \times 0,05} = 10,4 \times 10^{-10}$$

et alors :

$$5,2 \times 10^{-10} > [Br^-] > 10,4 \times 10^{-10}$$

Quant aux concentrations des ions argent, les concentrations des ions brome étant connues, nous pouvons les calculer à l'aide du produit de solubilité tiré de la solubilité du bromure d'argent pour laquelle H. M. Goodwin donne la valeur $6,6 \times 10^{-7}$ (2).

(1) W. C. Bray et Connolly, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1911, t. 33, p. 1487.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1894, t. 13, p. 645.

On aura donc :

$$[Ag^+][Br^-] = 4,35 \times 10^{-13}$$

or :

$$[Ag^+] = \frac{4,35 \times 10^{-13}}{[Br^-]}$$

En introduisant ici les valeurs $5,2 \times 10^{-10}$ et $10,4 \times 10^{-10}$ pour $[Br^-]$ nous trouvons approximativement :

$$10^{-3} > [Ag^+] > 4 \times 10^{-4}$$

On voit que, à l'équilibre, la concentration des ions brome est environ 1 million de fois plus faible que celle des ions argent. La dernière de ces concentrations suffit bien pour la formation d'un précipité visible par l'addition de brome et la présence d'acide azotique favorise la précipitation du bromure d'argent. A titre d'exemple nous dirons que nous avons ajouté à 10 cc. d'une solution de nitrate d'argent 5×10^{-4} *n*, 5 cc. d'une solution aqueuse de brome 1/40 moléculaire et même 1/4 moléculaire sans obtenir de précipitation. Même après 24 heures les mélanges étaient toujours clairs ; mais si l'on ajoute à ces mélanges une ou deux gouttes d'une solution de HNO^3 4 *n*, la précipitation du bromure d'argent commence immédiatement.

Quant aux ions brome, leurs concentrations dans les solutions examinées ci-dessus sont trop faibles pour qu'une précipitation de bromure d'argent puisse être provoquée par l'addition de nitrate d'argent. Or, la précipitation que l'on observe en y ajoutant du nitrate d'argent est due aux sources d'ions brome qu'est le brome libre de la solution et dont l'hydrolyse se propage au fur et à mesure que les ions brome réagissent avec des ions argent en formant du bromure d'argent.

Nous avons imaginé une démonstration bien nette de la réversibilité des réactions en question. Si l'on ajoute une ou deux gouttes de nitrate d'argent 0,1 *n* à 20-30 cc. de la solution filtrée d'acide hypobromeux préparée par l'action d'un faible excès d'une solution aqueuse de brome 0,1 moléculaire sur une solution de nitrate d'argent 0,1 *n*, on obtient une faible précipitation de bromure d'argent, parce que en ajoutant le nitrate d'argent, on rompt l'équilibre dans la solution et fait propager la réaction vers la formation de bromure d'argent, et cette réaction marche jusqu'à un nouvel équilibre. Si l'on verse ce mélange avec le bromure d'argent en suspension dans un flacon laveur et le traite par un courant d'air pendant 15-20 minutes, on observe que le bromure

d'argent se dissout et que le mélange devient complètement clair. Or, en enlevant par le courant d'air le brome libre du mélange, on recule l'équilibre vers la formation de brome libre, c'est-à-dire que l'on favorise les réactions :

$$H^+ + Br^- + HOBr \rightleftarrows H^2O + Br^2$$

et en diminuant par là la concentration des ions brome, ceux-ci sont formés par la réaction :

$$AgBr \rightarrow Ag^+ + Br^-$$

jusqu'à ce que tout le bromure d'argent soit décomposé.

Il faut ajouter que l'on ne peut pas réaliser avec un courant d'air la dissolution du précipité de bromure d'argent, formé par l'addition de nitrate d'argent à une solution aqueuse pure de brome, soit parce que l'acide hypobromeux est très instable, soit parce que en enlevant le brome avec le courant d'air on enlève en même temps une partie de l'acide hypobromeux qui est indispensable pour la réaction réciproque. Si l'on aère un mélange dilué d'eau de brome et de nitrate d'argent, il reste un mélange incolore contenant une suspension de bromure d'argent, mais si l'on ajoute à ce mélange une solution aqueuse d'acide hypobromeux et qu'on aère de nouveau, le bromure d'argent se dissout et on obtient une solution claire de la couleur jaunâtre de l'acide hypobromeux.

Dosage de l'acide hypobromeux et de l'acide bromique.

Pour le dosage de l'acide bromique à côté de l'acide hypobromeux nous nous sommes servis du fait que l'acide hypobromeux réagit instantanément avec un excès de phénol en formant des dérivés bromés qui n'ont pas d'action sur l'iodure de potassium tandis que l'acide bromique ne réagit pas avec le phénol comme nous l'avons constaté : nous avons titré avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite une certaine quantité d'une solution de bromate de potassium en milieu acide soit en présence de phénol, soit sans l'addition de phénol :

	Cc. d'hyposulfite n/10		
Sans phénol.....	11,80	11,80	11,80
Avec phénol	11,75	11,80	11,80

Pour doser l'acide bromique on ajoute à la solution à examiner d'abord un excès d'une solution de phénol, et après avoir agité le

TABLEAU

	A Fraction	B Hyposulfite de soude titre	C $BrOH + BrO^3H$ cc.	D BrO^3H cc.	E BrOH titre
I	Solution primitive....	0,1020 *n*	40,70	1,15	0,1009 *n*
II	—	—	40,60	1,40	0,1000 *n*
III	Distillat I.....	—	36,25	0,40	0,0914 *n*
IV	—	—	72,35	0,90	0,0911 *n*
V	Distillat II.....	—	37,35	0,30	0,0945 *n*
VI	—	—	37,35	0,35	0,0944 *n*
VII	—	—	37,35	0,30	0,0945 *n*
VIII	—	—	37,35	0,35	0,0944 *n*
IX	Solution primitive....	—	38,20	0,75	0,0955 *n*
X	—	—	38,15	1,05	0,0946 *n*

mélange, on ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique dilué, puis une solution d'iodure de potassium, et on détermine l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Par l'addition de phénol à la solution contenant de l'acide hypobromeux, il se forme un précipité dû à la formation des dérivés bromés du phénol. Mais si la solution d'acide hypobromeux contient des quantités notables d'acide bromique, il peut se faire que la précipitation n'ait pas lieu.

Comme nous n'avons pas pu préparer, même par distillation, des solutions d'acide hypobromeux absolument exemptes de traces d'acide bromique, nous avons contrôlé l'exactitude de la méthode indiquée en dosant l'acide bromique dans des solutions contenant des traces d'acide bromique et dans des mélanges de ces solutions et d'une solution de bromate de potassium titrée.

Cependant il faut noter que la réaction entre l'acide bromique et l'acide iodhydrique n'est pas instantanée. Or, si l'on se sert des solutions diluées, la réaction demande un certain temps; il faut donc opérer en solutions concentrées. Mais, d'autre part, dans ces conditions le virage de l'indicateur (amidon) n'est pas net. On peut tourner ces difficultés soit en opérant la réaction entre l'acide bromique et l'acide iodhydrique en solution concentrée et en

I.

F BrO^3H titre	G BrO^3K cc.	H $BrOH + BrO^3K + BrO^3H$ trouvé	I $BrO^3H + BrO^3K$ calculé D + G	K $BrOH^3 + BrO^3K$ trouvé	L BrOH trouvé H — K	M C — D	N L — M
0,000977 *n*	11,80	52,65	12,95	13,00	39,65	39,55	+ 0,10
0,001190 *n*	11,80	52,50	13,20	13,20	39,20	39,20	0,00
0,000340 *n*	11,80	48,15	12,20	12,20	35,85	35,85	0,00
0,000382 *n*	11,80	83,95	12,70	12,65	71,50	71,45	0,05
0,000255 *n*	11,85	49,45	12,15	12,15	37,30	37,05	0,15
0,000297 *n*	11,80	49,40	12,25	12,25	37,15	37,00	0,15
0,000255 *n*	23,80	61,35	24,10	24,15	37,20	37,05	0,15
0,000297 *n*	23,80	61,25	24,15	24,20	37,05	37,00	0,05
0,000637 *n*	11,90	50,35	12,65	12,70	37,65	37,45	0,20
0,000892 *n*	—	50,30	12,95	12,95	37,35	37,10	0,25

diluant le mélange avant le titrage avec l'hyposulfite, soit en opérant en solution diluée en présence d'un catalyseur qui est le molybdate d'ammoniaque (1).

Pour les essais nous avons employé soit des solutions faites avec de l'oxyde d'argent, soit des solutions faites avec du nitrate d'argent, et, de plus, nous avons examiné et des solutions primitives et des solutions distillées.

Tous les dosages ont été opérés sur 20 cc. de la solution en question et nous avons déterminé la faculté oxydante totale en ajoutant à la solution 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 20 0/0 et 10 cc. d'acide sulfurique 4 *n*, en diluant avec de l'eau et en titrant avec de l'hyposulfite environ *n*/10. L'acide bromique fut déterminé de la même façon, mais en ajoutant à la solution à examiner 50 cc. d'une solution aqueuse de phénol *n*/15.

Dans le tableau I, on trouve des essais faits avec des solutions d'acide hypobromeux préparées à l'aide de nitrate d'argent. Tous les titrages ont été faits en présence de molybdate d'ammonium.

La colonne A indique sur quelle fraction a été opéré le dosage : solution primitive, c'est-à-dire le produit brut de l'action de l'eau

(1) J. M. Kolthoff, *Zeit. anal. Ch.*, 1921, t 60 p. 349.

de brome sur le nitrate d'argent, ou solution distillée une ou deux fois dans le vide. La colonne B donne le titre de l'hyposulfite employé pour les titrages. Dans les colonnes C et D on trouve les quantités d'hyposulfite correspondantes à l'iode mis en liberté par l'addition d'acide sulfurique et d'iodure de potassium, soit sans addition de phénol, soit en présence d'un excès de phénol. Les colonnes E et F indiquent les concentrations moléculaires par rapport à HOBr et $HBrO^3$, calculées à l'aide des chiffres des colonnes C et D. La colonne G nous donne les quantités d'hyposulfite, en cc., correspondantes aux quantités de bromate de potassium ajoutées à 20 cc. des diverses solutions d'acide hypobromeux (1). Enfin les colonnes H et K indiquent les quantités d'hyposulfite employées pour le titrage en l'absence et en présence de phénol.

Pour évaluer l'exactitude des dosages de l'acide bromique, il faut comparer les chiffres de la colonne K avec ceux de la colonne I qui sont la somme des chiffres de la colonne D et ceux de la colonne G. On voit que la plupart des valeurs sont simplement concordantes et que les écarts ne surpassent pas $0^{cc},05$, c'est-à-dire que la méthode semble être tout à fait exacte.

Quant aux dosages de l'acide hypobromeux, l'écart entre les chiffres de la colonne L, donnés par la différence entre les chiffres des colonnes H et K, et ceux de la colonne M, donnés par la différence entre les chiffres des colonnes C et D, ne surpasse pas $0^{cc},25$. Comme il s'agit d'une comparaison de chiffres provenant de quatre titrages, l'accord nous semble satisfaisant.

Composition des solutions d'acide hypobromeux.

Les solutions primitives d'acide hypobromeux du tableau I présentent une concentration moléculaire entre 0,1 et 0,09 par rapport à HOBr. Les solutions primitives aussi bien que les solutions distillées contiennent de petites quantités d'acide bromique. Une comparaison des colonnes E et F montre que environ 1 0/0 du brome total est transformé en acide bromique, et il ne semble pas possible d'obtenir une solution tout à fait exempte d'acide bromique, parce que, même dans les solutions distillées, l'acide hypobromeux donne peu à peu naissance à de l'acide bromique.

Si l'on prépare les solutions d'acide hypobromeux non avec du nitrate d'argent mais avec de l'oxyde d'argent, on obtient des

(1) Dans l'essai IV une quantité double fut employée.

solutions dans lesquelles la quantité d'acide bromique par rapport à l'acide hypobromeux est beaucoup plus élevée que dans les solutions faites à l'aide du nitrate d'argent. Dans le tableau II on trouve la composition de quelques solutions primitives faites avec l'oxyde d'argent et la composition des distillats de ces solutions.

TABLEAU II.

Solutions préparées avec Ag^2O.

SOLUTIONS PRIMITIVES		DISTILLATS	
Concentration moléculaire		Concentration moléculaire	
HOBr	$HBrO^3$	HOBr	$HBrO^3$
0,0490	0,0137	0,0456	0,00017
0,0431	0,0170	0,0391	0,00033
0,0432	0,0224	0,0405	0,00013

On voit que dans ces circonstances, jusqu'à 33 0/0 du brome est transformé en acide bromique, tandis que dans les distillats, les proportions entre l'acide bromique et l'acide hypobromeux sont du même ordre de grandeur que dans les distillats décrits dans le tableau I.

Nous ajoutons que nous avons constaté, en distillant dans le vide une solution 0,01 moléculaire de $KBrO^3$ et 0,05 moléculaire de H^2SO^4, qu'il ne se volatilise même pas de traces d'acide bromique dans ces conditions.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague, juin 1923.)

N° 123. — Sur l'action de l'acide hypobromeux sur le phénol et quelques dérivés du phénol; par Einar BIILMANN et Edmond RIMBERT.

(10.8.1923.)

On sait que par l'action de l'eau de brome sur des phénols il se forme des dérivés bromés de ces phénols. Do plus, de tels dérivés peuvent aussi être obtenus par l'action des solutions alcalines de

TABLE.

Phénols	Phénols			BrOH		Rendement	
	Titre	cc.	Solvant	Titre	cc.	Produit brut	Prod cris tall li
$C^6H^5.OH$	0,1 *n*	250	eau	0,0915 *n*	820	84 0/0	66 (
$C^6H^4(CH^3)(OH)$ [3.1]	0,025 *n*	1124	eau	0,0843 *n*	1000	75	»
$C^6H^4(NO^2)(OH)$ [4.1]	0,05 *n*	1000	eau	0,0915 *n*	1093	86	50
$C^6H^4(NO^2)(OH)$ [2 1]	0,05 *n*	1000	eau 50 0/0 alcool 50 0/0	0,0853 *n*	1172	72	38
$C^6H^4(COOH)(OH)$ [1.2]	0,025 *n*	2000	eau 90 0/0 alcool 10 0/0	0,0970 *n*	1030	87	32
$C^6H^4(COOH)(OCH^3)$ [1.4]	0,1 *n*	250	eau 20 0/0 alcool 80 0/0	0,1113 *n*	450	84	50
$C^6H^4(OCH^3).CHOCH^3.CH^2.COOH$ [2.1]	0,05 *n*	1000	eau 95 0/0 NaOH 5 0/0	0,0888 *n*	565	65	34

N. B. — Pour la formation du dérivé bromé de l'acide anisique on a fait réagir 2 molécules d'acid dérivé monobromé qui a pris naissance.

brome, et il faut supposer que, dans ce dernier cas, c'est l'acide hypobromeux qui opère la substitution. Enfin, au cours de recherches sur l'action du brome sur les acides méthylcoumarique et méthylcoumarinique, Biilmann et Lund ont montré des cas où une solution aqueuse de brome ou d'acide hypobromeux peut opérer des substitutions dans le noyau benzénique, tandis que cette faculté manque au brome libre appliqué en solution non aqueuse.

Dans le présent mémoire nous décrirons quelques essais sur l'action d'une solution aqueuse d'acide hypobromeux sur le phénol et quelques-uns de ses dérivés.

I

Point de fusion		Composés obtenus	Observations.
Trouvé	Littérature		
91°,5-92°	92°	$C^6H^2Br^3OH$ [2.4.6.1]	Cristallisation dans alcool-eau à 50 0/0.
82°,5-83°	81-82°	$C^6HBr^3(CH^3)(OH)$ [2.4.6.3.1]	Cristallisation dans alcool-eau à 50 0/0.
142°,8	141°	$C^6H^2Br^2(NO^2)(OH)$ [2.6.4.1]	Cristallisation dans la ligroïne.
117-118°	117°,5	$C^6H^2Br^2(NO^2)(OH)$ [4.6.2.1]	Cristallisation dans l'alcool à 96 0/0.
223-224°	223°	$C^6H^2Br^2(COOH)(OH)$ [3.5.1.2]	Cristallisation dans l'alcool à 96 0/0.
218°	218°-218°,5	$C^6H^3Br(COOH)(OCH^3)$ [3.4.1]	Cristallisation dans le toluène.
126°,6-127°	corps nouveau	$C^6H^3Br.(OCH^3.CHOCH^3.CH^2.COOH$ [5.2.1]	Cristallisation dans l'eau.

hypobromeux sur 1 molécule d'acide anisique, espérant préparer le dérivé dibromé; or c'est seulement le

Les composés bromés que nous avons préparés de cette manière sont les suivants :

Tribromo-phénol ..... $C^6H^2Br^3(OH)$ [2.4.6.1]
Tribromo-métacrésol ..... $C^6HBr^3(CH^3)(OH)$ [2.4.6.3.1]
Dibromo-paranitrophénol ..... $C^6H^2Br^2(NO^2)(OH)$ [2.6.4.1]
Dihromo-orthonitrophénol ..... $C^6H^2Br^2(NO^2)(OH)$ [4.6.2.1]
Acide dibromo-salicylique..... $C^6H^2Br^2(COOH)(OH)$ [3.5.1.2]
Acide monobromo-anisique .... $C^6H^3Br(COOH)(OCH^3)$ [3.4.1]
Acide monobromo-α-méthoxy-méthylmélilotique :

$$C^6H^3(OCH^3)Br.CH(OCH^3).CH^3.COOH \text{ [2.5.1]}$$

Les six premières de ces espèces chimiques sont connues d'avance; leur formation à l'aide de l'acide hypobromeux est le sujet de la première partie du présent mémoire; tandis que les essais qui nous ont conduits au dérivé bromé de l'acide mélilotique ainsi que les transformations de l'acide monobromo-α-méthoxyméthylmélilotique sont décrits dans la deuxième partie.

I

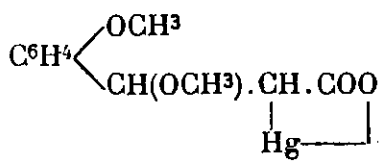
Pour la préparation des dérivés bromés nous nous sommes servis de solutions d'acide hypobromeux environ $n/10$ par rapport à l'acide hypobromeux et, en même temps, $n/10$ par rapport à l'acide nitrique. Les solutions d'acide hypobromeux furent préparées suivant les indications du mémoire précédent.

La réaction entre l'acide hypobromeux et les phénols est instantanée à la température ordinaire. La préparation des dérivés bromés fut effectuée par l'addition de la solution d'acide hypobromeux titrée, à la solution du phénol dans l'eau ou dans l'alcool dilué, et l'acide hypobromeux réagissant quantitativement, il suffit d'en employer les quantités calculées.

Les détails de préparations sont indiqués dans le tableau I.

II

Dans un mémoire précédent, Biilmann et Lund (1) ont montré que, par l'action de l'eau de brome sur l'acide β-hydroxy-méthylmélilotique, il se forme l'acide β-hydroxy-bromo-5-méthylmélilotique. Dans ces recherches-ci nous avons étudié l'action de l'acide hypobromeux libre sur l'acide β-méthoxy-méthylmélilotique. Biilmann et Starche (2) ont essayé de préparer cet acide par décomposition du composé mercurique :



que l'on obtient aisément par l'action de l'acétate mercurique sur une solution d'acide méthylcoumarinique dans l'alcool méthylique, mais ils n'ont pas réussi à l'obtenir à l'état pur. Nous avons repris ces recherches et nous avons abouti à obtenir un produit

(1) *Annales de Chimie* (9), 1922, t. 18, p. 280.
(2) *Annalen der Chimie*, 1912, t. 388, p. 271.

pur avec des rendements satisfaisants, en suivant les indications de Biilmann et Starche, et en purifiant le produit brut par des cristallisations répétées dans la ligroïne. Le rendement du produit brut était de 77 0/0 de la théorie, et le rendement du produit pur était de 44 0/0 :

Analyse. — Subst., 0gr,2160; 0gr,4985 CO^2; 0gr,1255 H^2O. — Calculé pour : $C^{11}H^{14}O^4$, C 0/0 62.85; H 0/0, 6,66. — Trouvé : C 0/0, 62,94; H 0/0, 6,45.

Équivalent. — 0gr,2745 de substance neutralisent 25cc,95 de baryte 0,0506 *n*. — Calculé pour : 210. — Trouvé : 209,06.

Par cristallisation dans la ligroïne, l'acide β-méthoxy-méthylmélilotique se présente sous forme de beaux cristaux blancs, fusibles à 83°,5-84°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, mais très solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Nous avons dressé dans le tableau II ci-dessous les réactions que nous avons étudiées dans le mémoire-ci.

Les réactions A → B → C sont celles qui nous ont conduit à l'acide β-méthoxy-méthylmélilotique.

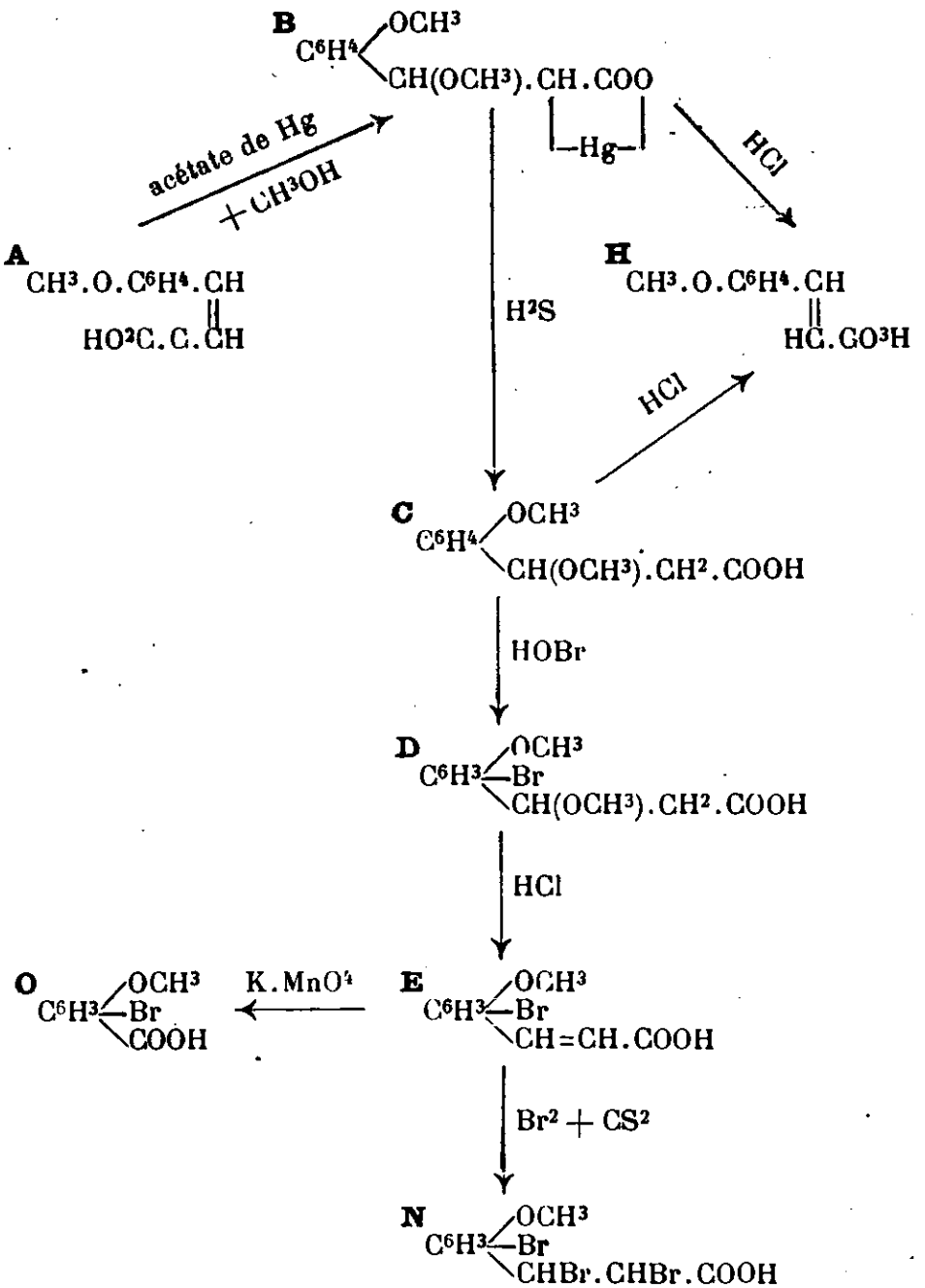
L'acide bromo-5-β-méthoxyméthylmélilotique fut préparé par la réaction C → D. — 10gr,6 (environ 1/20 molécule) d'acide β-méthoxy-méthylmélilotique furent dissous dans 800 cc. d'eau additionnés de 50 cc. de NaOH normale. A cette solution furent ajoutés 565 cc. d'acide hypobromeux 0,0888 *n* (quantités équimoléculaires). L'acide hypobromeux réagit instantanément en formant le dérivé bromé qui se précipite aussitôt, parce que le mélange est acidulé par l'acide nitrique que contient la solution d'acide hypobromeux (voir l'introduction).

Rendement : 8gr,8, c'est-à-dire 65 0/0 de la théorie. Le produit brut fut purifié par traitement à chaud par de la ligroïne qui enlève les traces d'acide β-méthoxy-méthylmélilotique non bromé. Le résidu insoluble dans la ligroïne fut cristallisé dans l'eau. Rendement : 4gr,6, c'est-à-dire 34 0/0 de la théorie.

Analyses. — 0gr,1951 de substance correspondent à 6cc,79 de nitrate d'argent 0,0998 *n*. — 0gr,2200 de substance neutralisent 14cc,95 de baryte 0,0506 *n*. — Calculé pour : $C^{11}H^{13}O^4Br$; Br 0/0, 27,66. Equivalent 289,02 — Trouvé : Br 0/0, 27,52. Equivalent : 290,81.

Par cristallisation dans l'eau, l'acide bromo-5-β-méthoxyméthylmélilotique est constitué par des aiguilles blanches, fondant à 126°,5-127°. Elles sont peu solubles dans l'eau froide mais assez solubles dans l'eau chaude. Enfin l'acide bromo-5-β-méthoxyméthylmélilotique est très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme et la benzine.

TABLEAU II



L'acide bromo-5-méthylcoumarique fut préparé d'après la réaction D → E. — 10gr,5 d'acide bromo-5-β-méthoxyméthylmélilotique furent mis en suspension dans 200 cc. d'acide chlorhydrique à 20 0/0 et le tout fut chauffé au bain-marie pendant 10 heures. Le produit brut obtenu présenta un point de fusion non net d'environ 210° et un équivalent de 266. Le traite-

ment répété avec un nouveau mélange d'acide chlorhydrique donna un produit brut de point de fusion 213-215° et d'équivalent 262. Rendement : 8gr,4. Le produit brut fut purifié par cristallisation dans 200 cc. de toluène. Rendement : 5gr,8, c'est-à-dire 75 0/0 de la théorie.

Équivalent. — 0gr,2650 de substance neutralisent 20cc,50 de baryte 0,0506 *n*. — Équivalent calculé pour : $C^{10}H^9O^3Br$: 256,92. — Trouvé : 255,50.

Belles aiguilles blanches. Point de fusion 222-223°; à peu près insolubles dans l'eau froide et l'eau chaude. Assez solubles dans l'alcool éthylique, mais bien moins dans l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme et la benzine que les deux composés précédents.

Oxydation de l'acide bromo-5-méthylcoumarique. (Réaction E → O). — 1gr,5 d'acide bromo-5-méthylcoumarique furent dissous dans une solution de soude normale puis précipités à l'aide d'acide sulfurique. A cette suspension d'acide bromo-5-méthylcoumarique, récemment précipitée et chauffée à 90°, fut ajoutée une solution aqueuse à 5 0/0 de permanganate de potassium jusqu'à coloration violette. Ensuite le mélange fut décoloré et le bioxyde de manganèse transformé en sulfate de manganèse soluble à l'aide de l'anhydride sulfureux. La plus grande partie de l'eau fut chassée au bain-marie et la solution concentrée de l'acide laissa déposer des cristaux blancs d'acide bromo-5-méthoxy-2-benzoïque mélangés avec des cristaux de sulfate de manganèse dont l'acide fut débarrassé par des lavages à l'eau. L'acide brut fut ensuite cristallisé dans 100 cc. d'eau. Rendement : 0gr,200. Point de fusion : 120°.

Équivalent. — 0gr,1570 de substance neutralisent 13cc,35 de baryte 0,0506 *n*. — Équivalent calculé pour $C^8H^7O^3Br$: 230,97. — Trouvé : 232,42.

Cet acide est identique à l'acide obtenu par Biilmann et Lund par oxydation de l'acide α-5-dibromo-β-hydroxy-méthylmélilotique (1), et la formation de cet acide, par oxydation, indique que la substitution du brome dans l'acide β-méthoxy-méthylmélilotique s'est effectuée en position 5.

Transformation de l'acide bromo-5-méthylcoumarique en acide α-β-tribromo-5-méthylmélilotique. — Réaction E → N. — Cette transformation fut opérée à l'aide d'une solution de brome dans le sulfure de carbone. 1 gr. d'acide bromo-5-méthylcoumarique dans

(1) *Loc. cit.*, p. 278.

100 cc. de sulfure de carbone fut ajouté à 1 gr. de brome dans 50 cc. de sulfure de carbone. Le mélange fut laissé en contact pendant 24 heures et exposé à la lumière solaire pendant le jour. Le sulfure de carbone et l'excès de brome furent ensuite évaporés et le résidu séché dans le vide. Le produit brut ($1^{gr},2$), fondant vers 203°, fut cristallisé dans 20 cc. de toluène. Rendement : $0^{gr},75$. Point de fusion 201°. Un mélange avec la préparation décrite par Biilmann et Lund (1) présenta le même point de fusion. Comme dans le mémoire cité, le point de fusion est indiqué 197°, nous avons déterminé de nouveau le point de fusion de cette préparation et constaté qu'il est en réalité de 201°. L'acide est donc identique à l'acide obtenu par Biilmann et Lund.

Transformation de l'acide β-méthoxy-méthylmélilotique en acide méthylcoumarique. Réaction C → H. — $6^{gr},5$ d'acide β-méthoxyméthylmélilotique furent mis en suspension dans 220 cc. d'acide chlorhydrique à 20 0/0, et chauffés au bain-marie pendant trois jours. Le produit brut ($5^{gr},4$) fondait vers 179-181°. Lavé avec 100 cc. de ligroïne bouillante pour enlever les traces d'acide β-méthoxyméthylmélilotique non transformé, et cristallisé dans 60 cc. de toluène, on a obtenu un produit cristallisé ($3^{gr},05$, c'est-à-dire 60 0/0 de la théorie) fondant à 182-183° et d'équivalent 285,40. Par des cristallisations répétées dans le toluène puis dans l'alcool à 96 0/0, on n'a pu arriver qu'au produit présentant les propriétés suivantes :

Point de fusion : 183-184° (on trouve dans la littérature 185-186°).

Équivalent. — $0^{gr},1735$ de substance neutralisent $18^{cc},75$ de baryte 0,0506 *n*. — Équivalent calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$, 178. — Trouvé : 182,9.

Malgré ces légères différences, on se trouve bien en présence de l'acide méthylcoumarique. En effet un échantillon du produit obtenu, traité par une solution de brome dans le sulfure de carbone, a donné un composé qui, cristallisé dans le toluène, a donné des cristaux fondant à 175°, point de fusion de l'acide α.β-bibromométhylmélilotique. Or, l'acide ainsi préparé est identique à celui obtenu par Biilmann et Lund (2) (d'après les indications de Stœrmer) dans les mêmes conditions à l'aide du brome dans le sulfure de carbone sur l'acide méthylcoumarique.

(1) *Loc. cit.*, p. 279.
(2) *Loc. cit.*, p. 275.

Transformation du composé mercurique

$C^6H^4 < \begin{matrix} OCH^3 \\ CH(OCH^3).CH.COO \\ | \quad\quad | \\ Hg \text{——} \end{matrix}$ *en acide méthylcoumarique.* Réaction B → H. — On s'est encore servi de l'acide chlorhydrique pour effectuer cette transformation.

5 gr. du composé mercurique furent mis en suspension dans 110 cc. d'acide chlorhydrique à 20 0/0 et chauffés au bain-marie pendant 14 heures.

Rendement : 2 gr. d'un produit fondant à 180-181° et d'équivalent 180,3.

Par cristallisation dans le toluène on est arrivé à un produit cristallisé (1gr,35) fondant à 183-184°.

Équivalent. — 0gr,2840 de substance neutralisent 30cc,9 de baryte 0,0506 *n*. — Équivalent calculé pour : $C^{10}H^{10}O^3$, 178. — Trouvé : 181,64.

Là aussi, malgré ces légères différences de point de fusion et d'équivalent on a bien préparé l'acide méthylcoumarique.

Enfin nous avons essayé de réaliser la transformation de ce même composé mercurique, à froid, à l'aide de l'acide chlorhydrique à 20 0/0. Nous espérions obtenir seulement l'acide β-méthoxyméthylmélilotique mais la transformation fut plus profonde et nous sommes encore parvenus à l'acide méthylcoumarique.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague).

N° 124. — Sur l'acide-J (iso-γ); par M. BATTEGAY et A. WOLFF.

(22.6.1923.)

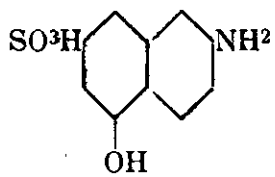
L'acide amino-naphtol-sulfonique-J (iso-γ) et surtout certains de ses dérivés (1) présentent la particularité curieuse de conférer aux colorants azoïques qui les renferment comme radicaux constituants, de l'affinité plus ou moins prononcée pour les fibres végétales. Les colorants dérivés de l'acide-J teignent, par conséquent, le coton directement sans l'intermédiaire d'un agent quelconque, et à notre connaissance, il n'existe, parmi les nombreux composés amidonaphtolmonosulfoniques possibles et connus (47 sur 84), que deux représentants, l'acide-J et l'acide-M (1-amino-5-naphtol-7-sulfonique) qui partagent cette propriété particulière.

(1) L'acide benzoylamino-J, l'urée de l'acide-J, l'acide phényl-J, etc.

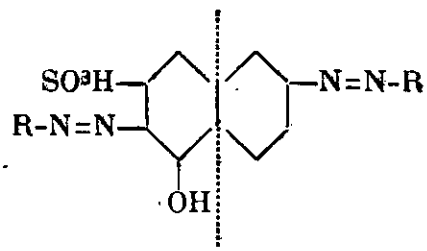
Nos recherches (1) poursuivent le but d'essayer d'élucider la cause de cette propriété importante de l'acide-J.

Nous nous étions déjà préoccupés autrefois (2) de cette question en examinant d'une façon plus générale les caractéristiques constitutionnelles des colorants teignant directement le coton. Nous rappelions et confirmions (3) alors que la structure symétrique, si fréquente dans les molécules de ces colorants, ne peut être l'unique cause qui produit leur affinité (et surtout celle des colorants à cuve) pour les fibres végétales. Cette conclusion apparaît particulièrement évidente dans les exemples qui dérivent de l'acide-J. Si certains de ses représentants suscitent la tendance d'attribuer l'affinité tinctoriale pour la cellulose du coton, à une symétrie moléculaire, de nombreux autres dérivés de l'acide-J, quoique dissymétriques, n'en sont pas moins directement applicables sur les fibres cellulosiques.

Le premier des schémas suivants représente la formule de constitution de l'acide-J lui-même, le second celle de composés azoïques dérivés de l'acide-J auxquels répond une structure quelque peu symétrique (4).



(I).



(II).

Nous y voyons une molécule de diaminodiphénylène *bisdiazoté* et *copulé* à des emplacements logés symétriquement. Ce schéma représente deux noyaux benzéniques qui possèdent deux atomes de carbone en commun. La structure moléculaire est par ce fait ressemblante à celle reproduite par le schéma III qui exprime la

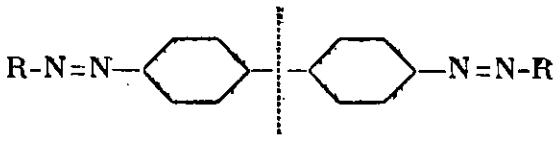
(1) Les résultats de nos recherches étaient déjà acquis, lorsque nous eûmes connaissance, un peu tardivement il est vrai, d'un travail semblable au nôtre de MM. W. Kœnig et H. Haller, paru dans le *Journ. f. prakt. Ch.*, 1921, t. 101, p. 38. Comme certains détails ne concordent pas avec la publication mentionnée et que d'autres résultats n'y sont pas relatés, nous signalons dans la présente étude les différences en question et exposons nos résultats inédits.

(2) MM. Battegay et Claudin, voir *Thèse* J. Claudin, Strasbourg 1921, p. 54.

(3) MM. E. Grandmougin et Rivetti, voir *Thèse* B. M. Rivetti, Toulouse, 1913, p. 10 et suivantes.

(4) D. R. P. 129794 Winther II, p. 1360.

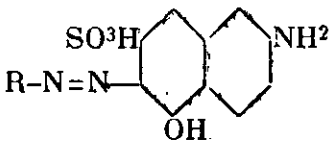
configuration symétrique des colorants azoïques dérivés de la benzidine.



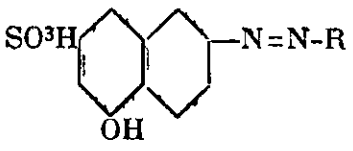
(III).

Ces derniers ont également deux noyaux benzéniques reliés symétriquement, il est vrai, par un carbone seulement.

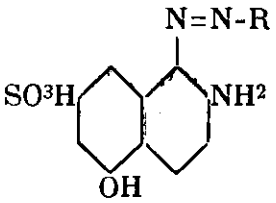
Les formules IV, V et VI représentent la constitution d'autres colorants azoïques de l'acide-J. Leurs formules n'ont évidemment rien de symétrique.



(IV).



(V).



(VI).

Ces colorants n'en teignent pas moins la cellulose. La question qui se rapporte à la cause de cette propriété tinctoriale reste donc entièrement ouverte.

HISTORIQUE ET CONSTITUTION DE L'ACIDE-J

On appelle « acide-J » ou « Isogamma » le produit commercial mentionné la première fois dans le brevet allemand D. R. P. 75469 de la *Bad. An. u. Soda Fabrik* (1). Le mémoire descriptif de ce brevet expose le mode d'obtention industriel de cet acide et il lui est attribué la constitution vraisemblable d'un acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique dérivant par conséquent de la β-naphtylamine et de l'α-naphtol. Cette constitution est basée sur des considérations qui se rapportent à sa préparation. Le procédé en question consiste en une fusion alcaline de l'acide β-naphtylamine-5-7-disulfonique dont la constitution a été établie par Armstrong

(1) FRIEDLANDER, t. 3, p. 690.

et Wynne (1). S'il est extrêmement probable que la fusion alcaline affecte le groupement sulfonique en α, parce que celui-ci est en général plus mobile que celui en β, la constitution de l'acide-J n'en était cependant jusqu'à présent pas définitivement démontrée (2).

Nous avons essayé de réaliser la confirmation de cette constitution en nous servant du principe qui avait déjà été utilisé par MM. E. Täuber et Fr. Walder (3) pour fixer la constitution de l'acide amino-naphtol-sulfonique-γ (2.8.6). Il s'agit de supprimer le radical aminogène en le transformant d'abord par la voie de diazotation et réduction en hydrazine. En chauffant cette hydrazine avec du sulfate de cuivre en solution aqueuse, on substitue le groupement hydrazine par un atome d'hydrogène. Il en résulte un acide naphtolsulfonique pouvant dériver aussi bien de l'α-naphtol que du β-naphtol. On tranche la question en essayant d'éliminer le groupement sulfonique au moyen d'amalgame de sodium et d'acide d'après la méthode de Friedländer et Lucht (4).

La méthode est cependant loin d'être parfaite.

Aussi n'avons-nous pu identifier l'α-naphtol que par les moyens suivants :

1° En distillant avec les vapeurs d'eau, le naphtol est entraîné et les vapeurs copulent déjà sur papier imprégné de diazo de paranitraniline acide;

2° Le produit de réaction avec l'amalgame de sodium extrait à l'éther abandonne à ce dissolvant le naphtol qui ne peut être que l'isomère α, puisqu'il copule très facilement, même en milieu fortement acide minéral, ce que le β-naphtol ne fait pas;

3° L'extrait éthéré évaporé à sec donne un résidu malheureusement résineux qu'il nous a été impossible de purifier suffisamment pour prendre un point de fusion, mais qui dissous dans l'alcali et traité avec l'hypochlorite de sodium donne une puissante coloration violette avec formation de dinaphtol (5).

(1) *Proc. Soc. Ch.*, 1890, p. 128.

(2) Si nous sommes bien renseignés, la préparation industrielle actuelle de l'acide-J passe d'ailleurs non pas par le 2-amino-5.7-disulfo, mais par le dérivé trisulfonique supportant en position 1, un groupement sulfonique supplémentaire. Après la séparation de ce trisulfo on fait sauter le groupe sulfonique par une action hydrolytique acide et n'entreprend qu'ensuite la fusion alcaline. Il existe un second brevet (*Bad. An. u. Soda Fabr.* D. R. P. 117271) qui préconise la préparation de l'acide-J en partant de l'acide 1.6-dioxynaphtalène-3-sulfonique. Cet acide est traité sous pression avec du sulfite d'ammonium et de l'ammoniaque.

(3) *D. ch. G.*, 1896, p. 2267.

(4) *D. ch. G.*, t. 26, p. 3031.

(5) Ullmann, *Encyclopédie d. techn. Chem.*, t. 8, p. 327.

Le β-naphtol ne donne, dans ces conditions, aucune coloration caractéristique.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE-J

Le produit industriel est généralement séparé sous forme de l'acide libre. Il se présente alors sous forme d'une poudre grise d'une teneur d'environ 80 0/0 d'acide-J. On l'obtient à l'état de pureté en neutralisant le produit commercial par de la soude caustique et en recristallisant tout d'abord le sel sodique. Deux recristallisations dans l'eau le débarrassent des impuretés. En redissolvant ce sel dans l'eau chaude et en ajoutant de l'acide chlorhydrique on obtient un précipité d'acide-J purifié. On le recristallise ensuite encore sous cette forme d'acide libre également une fois dans l'eau. On obtient ainsi l'acide-J absolument pur qui constitue de petits cristaux rhomboédriques gris-clair ne contenant pas d'eau de cristallisation.

L'acide-J libre est très peu soluble dans l'eau froide et y produit une fluorescence bleu-violet. Elle est nette et caractéristique. La solubilité à 17° C. est de 0,077 0/0 (détermination faite avec une solution titrée de nitrite de soude) (1).

Les sels. — L'acide-J forme des sels qui cristallisent en général très facilement à l'état de superbes aiguilles. Il en est ainsi pour les sels de sodium, calcium, strontium, baryum et zinc. Les sels d'ammonium, potassium et de plomb cristallisent moins facilement. Ces sels ne présentant pour le moment pas d'intérêt particulier, nous n'avons identifié par l'analyse que le sel sodique :

Dosage de sodium. — Subst., 0gr,6782; Na^2SO^4, 0gr,1808. — Soit : Na 0/0, 8.63. — Calculé pour $C^{10}H^8O^4NSNa$: Na 0/0, 8.81.

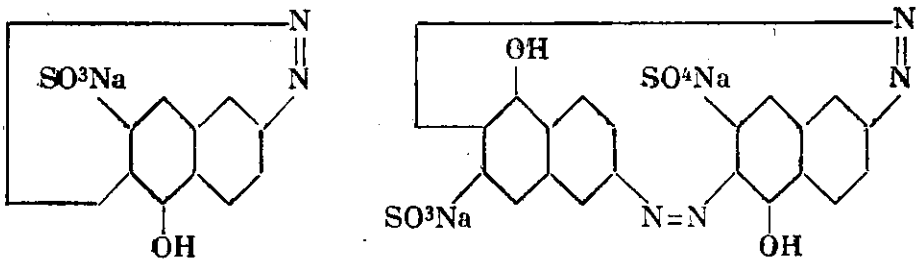
Dosage quantitatif de l'acide-J. — On peut doser l'acide-J en déterminant soit son coefficient de diazotation (par une solution normale de nitrite de soude) (1), soit par son coefficient de copulation en copulant avec une solution normale de chlorure de phényldiazonium en milieu d'acide acétique (2).

Une titration iodométrique appliquée à l'acide-J en protégeant d'abord le groupement aminogène par acétylation donne, tel que le témoignent nos essais, des résultats peu concordants.

Pour l'identification qualitative on dissout de l'acide-J dans du

(1) M. Lévy, *Rev. Gén. Mat. Col.* 1921, p. 185.
(2) M. Lévy, *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1921, p. 185.

carbonate de soude, précipite par de l'acide chlorhydrique en agitant pour avoir une fine division, puis on ajoute un peu de nitrite de sodium. Il se forme le diazo jaune qui, avec du carbonate de sodium donne un colorant bleu-violet teignant directement le coton. Ce colorant est produit par une copulation intramoléculaire ou bimoléculaire :



Cette identification est caractéristique pour l'acide-J, car elle ne pourrait être appliquée qu'à l'acide-M (1-amino-5-oxy-7-sulfonique) dont le produit de diazotation et copulation intra- ou bimoléculaire teint également, comme nous l'avons constaté, le coton directement dans une nuance très voisine. On peut cependant distinguer les deux acides par le fait que l'acide-J ne donne pas de coloration à froid en solution très diluée avec le chlorure ferrique. A chaud il se forme un précipité noir-brunâtre. L'acide-M à froid ne donne pas de coloration, mais à chaud, il y a formation d'une coloration rouge caractéristique.

Propriétés tinctoriales de l'acide-J. — Pour établir les propriétés tinctoriales de l'acide-J lui-même, nous l'avons teint à la manière des colorants directs pour coton. L'échevette a été essorée puis lavée à froid jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de réaction avec le diazo de la paranitraniline. Le coton présente une teinte légèrement grisâtre. Plongé dans une solution du diazo de la paranitraniline en présence d'acétate de soude il devient rougeâtre, il est vrai très faiblement. Des essais de diazotation de l'acide-J sur fibre ont donné des résultats pratiquement négatifs.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE-J

Pour élucider le problème que nous nous sommes posé, il nous avait paru intéressant de préparer tout d'abord des dérivés de l'acide-J dans lesquels nous supprimons complètement le radical aminogène. Nous l'avons remplacé par d'autres groupements, afin d'établir jusqu'à quel point ces autres substituants dans la même

position de la molécule du naphtalène, sont à même de conserver ou de supprimer la propriété tinctoriale qui nous intéresse.

Le dérivé de l'acide-J le plus simple dans cet ordre d'idées, est l'acide 1-naphtol-3-sulfonique où un atome d'H prend la place du groupe NH^2. Cet acide ainsi que les colorants azoïques correspondants ont déjà été étudiés par Gattermann et Schulze (1) puis Gattermann et Liebermann (2).

A la teinture, l'acide lui-même présente une affinité très faible et semblable à celle de l'acide-J.

Les colorants azoïques correspondants qui peuvent être ortho-oxy ou para-oxyazoïques, suivant la nature du terme diazoïque employé, font l'objet d'une étude en cours.

Composé diazoïque de l'acide-J. — Pour la préparation du diazo de l'acide-J on dissout l'acide technique dans la quantité nécessaire de carbonate de soude. On abaisse la température au-dessous de 10° et ajoute, en agitant bien, 3 molécules d'acide chlorhydrique concentré. L'acide-J est précipité à l'état de fine division indispensable pour la diazotation complète. On introduit alors, en faisant couler sous la surface du liquide bien agité, la quantité calculée de solution de nitrite de soude à 20 0/0. La température est maintenue au-dessous de 12°. Le diazo se sépare sous forme de petits cristaux jaunes qu'on filtre à la trompe et lave.

Propriétés. — Solide et sec, le diazo de l'acide-J est assez stable, il peut être conservé quelques jours à l'abri de la lumière sans perte sensible d'azote. En suspension dans l'eau il peut être porté jusqu'à l'ébullition sans évolution notable d'azote au début. La décomposition n'est rapide qu'en maintenant le liquide au bouillon; il se forme une liqueur rougeâtre, limpide.

A l'analyse, le composé diazoïque répond à la formule globale $C^{10}H^6O^4N^2S$ et serait exempt de chlore. Cela se confirme par le résultat négatif de la recherche qualitative de l'halogène.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1046; obtenu 10cc,1 d'azote sec à 18° et 741 mm. de pression. — Soit : N 0/0, 11.05. — Calculé : N 0/0, 11.2.

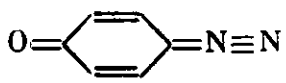
Dosage de soufre. — Subst., 0gr,1310; $BaSO^4$ pesé : 0gr,1241. — Soit : S 0/0, 13.01. — Calculé : S 0/0, 12.8.

Le diazo de l'acide-J copule très facilement avec les termes les plus divers en donnant des colorants teignant directement le coton.

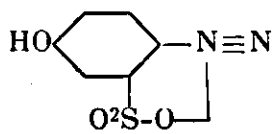
Constitution du diazo de l'acide-J. — Le diazo de l'acide-J fait partie de la famille des composés oxy-diazoïques. Il en constitue

(1) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 54.
(2) *Ann.*, 1912, t. 393, p. 198.

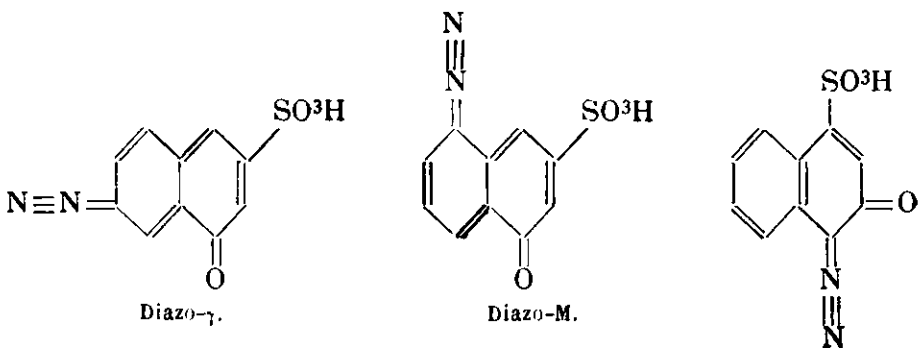
un représentant sulfoné. Cette classe de composés sulfonés est fort importante, puisqu'elle comprend entre autres également les diazo des acides-γ et Bœniger (des acides-M et B), puis ceux de l'acide-H et de l'acide-K. L'étude des composés oxydiazoïques s'est apparemment limitée jusqu'à présent aux dérivés exempts de groupements sulfoniques. On leur assigne sur la proposition de L. Wolff (1) la constitution de quinonediazides qui a été adoptée et appuyée par Hantzsch et Reddelien (2).



Déjà la présence d'un groupement sulfonique dans les diazophénols peut cependant changer, à notre avis, cette conception sur la constitution. Le groupe sulfonique peut, en effet, créer l'éventualité d'une structure correspondant à un sel oxydiazonium-sulfonate interne :



Dans la présente étude nous ne considérerons provisoirement que les dérivés aminonaphtol et notamment le diazo de l'acide-J. Sans tenir compte de la présence du groupement sulfonique, nous remarquons tout d'abord que pour les composés diazoïques des aminonaphtols susmentionnés, la conception de L. Wolff n'est pas généralement applicable. Si elle ne présente aucune difficulté pour les acides-γ, -M et -Boeniger :



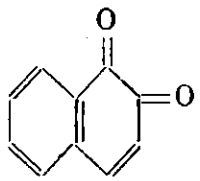
Diazo-γ. Diazo-M. Diazo-Bœniger.

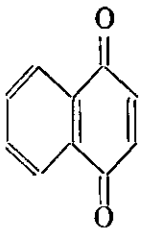
elle se heurte à l'obstacle de ne pouvoir assigner des formules quinoniques aux diazos des acides-J, -H et -K, à moins de faire jouer des valences pontales peu vraisemblables. Seuls les amino-

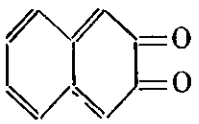
(1) *Ann.*, t. **312**, p. 126.

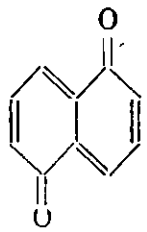
(2) Hantzsch et Reddelien, *Die Diazoverbindungen*, p. 60.

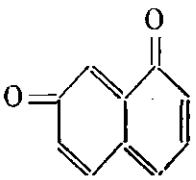
naphtols correspondant aux six naphtoquinones possibles pourraient donner des quinonediazides. Ce sont les positions **1.2**, **1.4**, **2.3**, **1.5**, **1.7**, **2.6** :

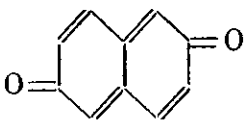

1.2


1.4

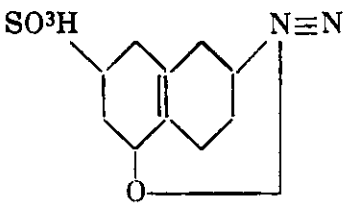

2.3

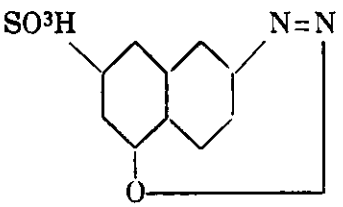

1.5


1.7


2.6

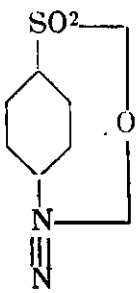
D'autre part on pourrait envisager pour le composé diazoïque de l'acide-J la constitution d'un diazophénol cyclisé d'après les deux formules suivantes :

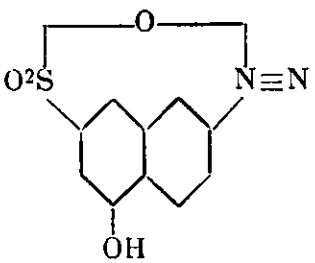




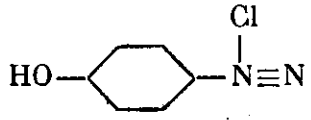
Mais celles-ci sont difficilement conciliables avec le fait que le composé diazoïque est neutre vis-à-vis du tournesol et du congo. Les deux schémas envisagés exigeraient, grâce à la présence du groupement sulfonique libre, une franche et forte acidité.

Il reste enfin la possibilité de considérer le composé diazoïque de l'acide-J comme un oxydiazonium-sulfonate anhydre. Le groupement diazonium-sulfonate y serait constitué comme dans le sel diazonium de l'acide sulfanilique :



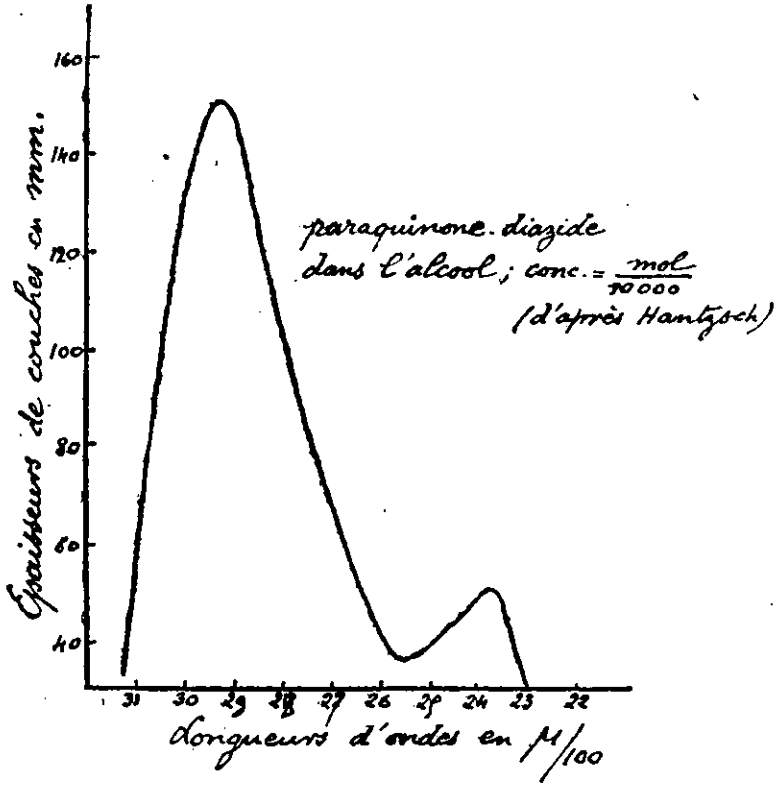


Ce schéma, qui est certainement le plus conforme aux propriétés du composé, n'en demeure pas moins imparfait. En effet, nous aurions là un sel oxydiazonium. Or, il a été établi par Hantzsch (1) que ces composés :



possèdent également une réaction nettement acide au tournesol et au congo. Nous répétons que le composé diazoïque de l'acide-J réagit d'une façon neutre. A choisir, en vertu de ce fait, entre deux formules, l'une avec un groupement sulfonique libre, l'autre avec un groupement hydroxyle, nous optons pour la seconde.

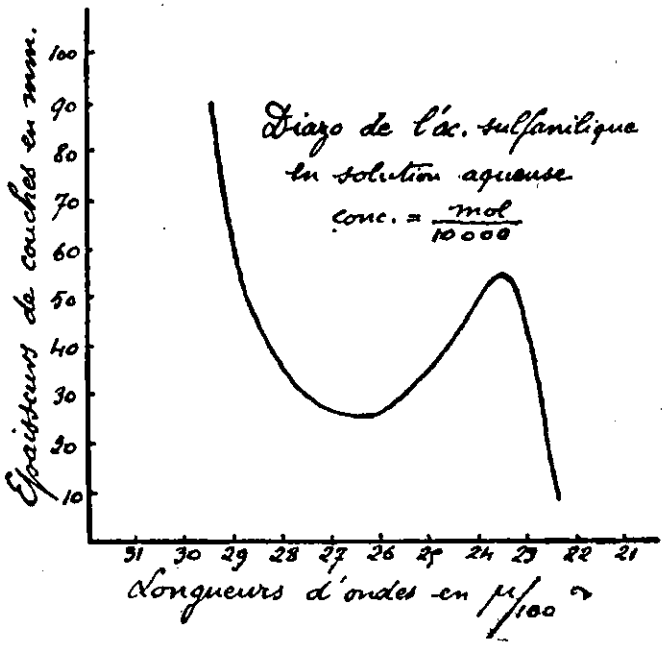
Nous avons pensé ensuite qu'une étude optique de ces composés pourrait nous fournir des indications plus précises à cet égard.



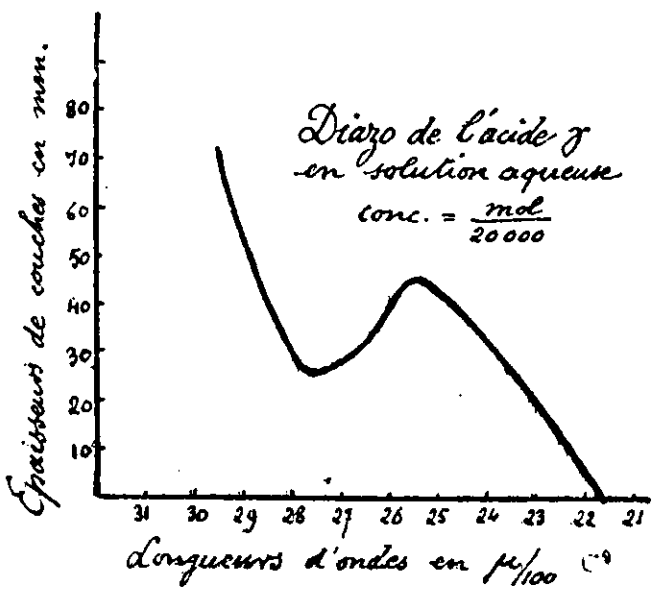
MM. Hantzsch et Lifschitz (2) ont déjà fait une étude systématique des différents composés diazoïques et azoïques. Elle leur a permis de fixer certains rapports entre leur constitution et leurs spectres d'absorption.

(1) Hantzsch et Redlien, *Die Diazoverbindungen*, p. 22.
(2) *Berl. Ber.*, t. 47, p. 3011.

Ainsi les sels diazoniums ne posséderaient qu'une seule bande d'absorption dans l'ultra-violet. Les composés azoïques, au con-

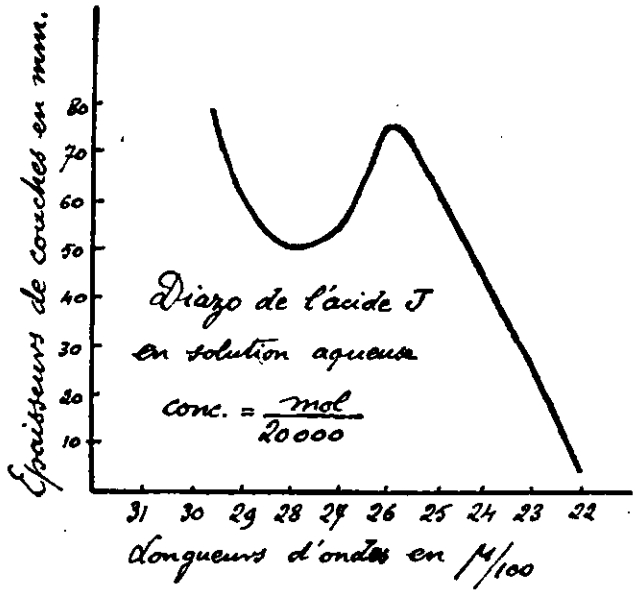


traire, y compris surtout les quinonediazides, seraient caractérisés par une bande supplémentaire vers ou dans le spectre visible. En nous basant sur ces résultats, nous avons établi comparativement les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des

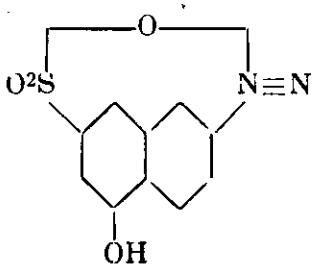


diazo des acides-J et -γ et de l'acide sulfanilique. Nous reproduisons les graphiques de ces spectres en ajoutant celui établi par les auteurs précités pour la paraquinonediazide.

Qualitativement les spectres des diazo de l'acide-J et -γ ressemblent singulièrement à celui de l'acide sulfanilique. Avant d'en tirer des conclusions définitives, nous nous proposons l'étude



comparative des spectres d'absorption d'autres dérivés, notamment des diazonaphtols non sulfonés. Nous croyons, néanmoins, devoir préconiser jusqu'à nouvel ordre en nous basant sur notre analyse spectrale et sur les considérations qui précèdent la formule suivante pour le diazo de l'acide-J :

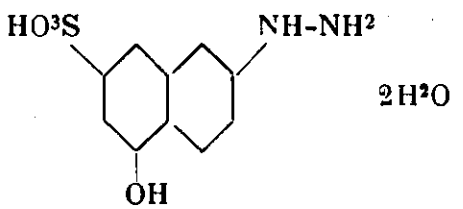


Propriétés tinctoriales du diazo de l'acide-J. — Vu la stabilité relative de ce diazo en solution (respectivement en suspension) nous avons essayé de voir s'il possède de l'affinité tinctoriale pour la fibre cellulosique. Nous avons immergé une échevette de coton dans une suspension aqueuse du diazo fraîchement préparé en refroidissant par de la glace. Après plusieurs heures, nous avons rincé dans l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de copulation intramoléculaire avec du carbonate de soude. La fibre présentait une teinte jaune-brun. Un essai de copulation intramoléculaire sur fibre a donné des résul-

tats pratiquement négatifs. Ce n'est donc pas le diazo qui s'est fixé sur la fibre, mais un produit de décomposition de celui-ci.

Diazosulfonate de l'acide-J. — Nous avons essayé de préparer ce diazosulfonate en mélangeant du sulfite de potassium neutre en solution concentrée avec du diazo solide. Il en résulte instantanément une solution rouge-brun, mais il n'a pas été possible de séparer le sulfonate. Sa dissolution teint puissamment le coton en rouge.

Hydrazine de l'acide-J.



Par réduction du sel diazonium de l'acide-J en suivant le principe d'Emil Fischer pour la préparation des hydrazines l'on sépare facilement le dérivé hydrazinique de l'acide-J. Celui-ci a été également préparé par MM. Koenig et Haller. Nos résultats concordent avec les leurs.

Nous avons cependant établi par l'analyse que l'acide libre cristallise avec deux molécules d'eau. En outre, nous avons identifié la composition exacte de son sel sodique. Ce sel cristallise à la perfection avec trois molécules d'eau. Il est à remarquer que le sel sodique n'est stable qu'à l'état anhydre. Sous sa forme hydratée il rougit à l'air et prend après un certain nombre de jours une teinte violet-foncé.

Pour la préparation de l'hydrazine de l'acide-J nous avons opéré comme suit : on dissout environ 400 gr. de sel d'étain dans un litre d'acide chlorhydrique concentré, abaisse la température au-dessous de 10° et introduit en agitant énergiquement à la turbine peu à peu le diazo de l'acide-J filtré et lavé, obtenu avec 150 gr. d'acide-J à 80 0/0. On évite une élévation de température au-dessus de 15°. La coloration jaune citron passe peu à peu au gris brunâtre. La réduction est terminée, quand une tâte rendue alcaline sur le carbonate de soude ne donne plus de coloration violette. On chauffe alors au bain-marie pendant quelques heures pour rassembler le produit en cristaux filtrables. Après refroidissement on filtre à la trompe et lave à l'eau froide. Pour purifier, on dissout dans environ 1 litre d'eau additionnée de la quantité nécessaire de carbonate de soude et d'un peu de bisulfite de

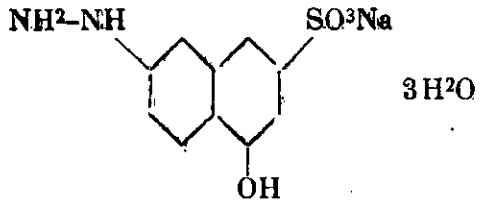
soude pour éviter une oxydation. On fait bouillir quelques minutes avec du noir animal, filtre à chaud et précipite par un excès d'acide chlorhydrique concentré. L'hydrazine précipite en cristaux faiblement rosés avec un rendement d'environ 90 0/0. Pour l'analyse on recristallise ce produit dans l'eau. On obtient de petits cristaux blancs contenant deux molécules d'eau.

1. *Dosage d'eau.* — Subst., 0gr,0792; séché à poids constant à 135°: 0gr,0694; perte de poids, 0gr,0098. — Soit : perte de poids 0/0, 12,37; perte de poids calculée pour $C^{10}H^{10}O^4N^2S^2H^2O$: 0/0, 12,41.

2. *Dozage d'azote.* — Subst., 0gr,1648; obtenu 13cc,9 d'azote sec à 20° et 745 mm. de pression. — Soit : azote 0/0 9,63. — Calculé azote 0/0 pour $C^{10}H^{10}O^4N^2S\,2H^2O$: 9,65.

3. *Dosage de soufre.* — Subst., 0gr,1923; $BaSO^4$, 0gr,1563. — Soit : S 0/0, 11,16. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4N^2S\,2H^2O$: S 0/0, 11,04.

Sel sodique de l'hydrazine de l'acide-J.



En laissant refroidir la solution aqueuse du sel sodique il y a une abondante cristallisation du sel sodique de l'hydrazine de l'acide-J. Le produit recristallisé deux fois dans l'eau en présence d'un peu de bisulfite et de noir animal se présente sous forme de beaux cristaux blancs qu'on lave avec de l'alcool et sèche rapidement pour éviter une oxydation à l'air.

Dosage d'eau. — Subst., 0gr,3518; séché à poids constant à 135° : 0gr,2948; perte en poids : 0gr,0570. — Soit : perte en poids 0/0, 16,20. — Calculé pour $C^{10}H^9O^4N^2SNa\,3\,H^2O$: perte en poids 0/0, 16,36.

Dosage de sodium. — Subst. anhydre, 0gr,1889; Na^2SO^4, 0gr,0476. — Soit : Na 0/0, 8,16. — Calculé pour $C^{10}H^9O^4N^2SNa$: Na 0/0, 8,33.

Propriétés de l'hydrazine de l'acide-J. — Ce composé est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude. Il est insoluble dans les solvants organiques. Ses sels sont facilement solubles dans l'eau. L'hydrazine de l'acide-J présente toutes les réactions caractéristiques des hydrazines, notamment le pouvoir réducteur dont nous avons fait emploi pour la détermination de la constitution de l'acide-J. Elle engendre très facilement des produits de condensation avec les cétones et les aldéhydes.

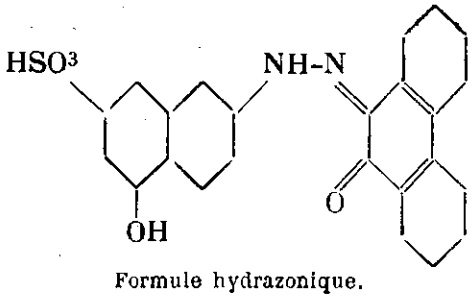
Propriétés tinctoriales de l'hydrazine de l'acide-J. — En teignant le coton à la manière des colorants directs pour cette fibre (en présence d'un peu de sulfite de sodium), nous obtenons une teinture faiblement jaunâtre. Nous avons essoré puis lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne copulent plus avec du diazo et avons essayé une copulation sur fibre avec le diazo de la paranitraniline. Il se produit une très faible coloration rose bleuté. La fixation de l'hydrazine sur le coton est très faible. La teinture ainsi obtenue est d'ailleurs très sensible à la lumière.

Céto-hydrazones de l'acide-J.

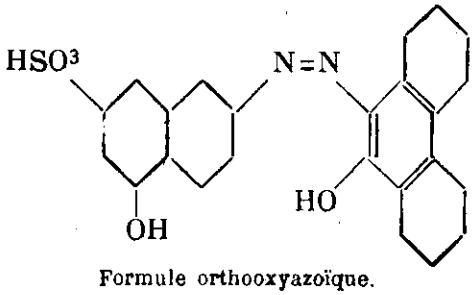
Nous avons préparé les hydrazones normales avec la cétone de Michler et la phénanthrènequinone. Nous avons également essayé, comme MM. Koenig et Haller, la condensation avec l'isatine. Mais alors que les deux premières hydrazones étaient identifiables par l'analyse à la suite d'une purification par cristallisation, nous confirmons que l'hydrazone de l'acide-J et de l'isatine est difficile à séparer à l'état de sel habituel. Nos dosages d'azote donnèrent toujours des résultats imparfaits. MM. Koenig et Haller ont réussi à séparer ce produit sous forme de sel de la paratoluidine.

Les cétohydrazones donnent à la teinture des résultats assez surprenants en ce sens qu'un dérivé monocétonique comme celui de la cétone de Michler ne teint pour ainsi dire plus le coton, alors que les monohydrazones des dicétones, que nous pouvons d'ailleurs considérer comme des colorants orthooxyazoïques, teignent très bien le coton. La nature oxyazoïque de ces dérivés peut d'ailleurs être appuyée par la teinture sur laine.

Nous obtenons pour le dérivé de l'isatine une nuance jaune qui vire au brun par un traitement subséquent au bichromate, comme toute une série de colorants orthooxyazoïques. La nuance rouge de l'hydrazone de la phénanthrènequinone passe par le même traitement à un brun violacé :

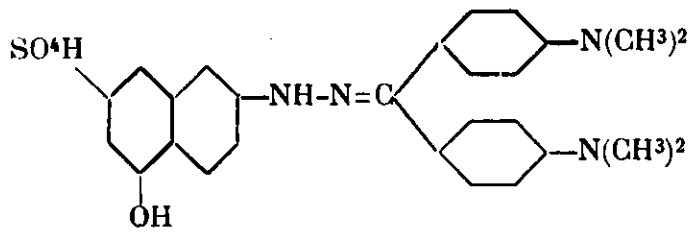


Formule hydrazonique.



Formule orthooxyazoïque.

Hydrazone de l'acide-J avec la cétone de Michler.



On mélange 10 gr. d'hydrazine de l'acide-J avec 10 gr. de cétone de Michler et ajoute 250 cc. d'eau et 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe au reflux pendant une heure environ, filtre la solution brunâtre d'impuretés éventuelles et laisse cristalliser. Il se dépose des aiguilles jaune-clair qu'on filtre à la trompe. Ce précipité, qui est le chlorhydrate de l'hydrazone, est hydrolysé par une ébullition de quelques minutes dans environ 200 cc. d'eau avec formation d'un corps rouge-orangé insoluble dans l'eau. On filtre à chaud, lave à l'eau chaude, puis à l'alcool. On redissout le produit orangé dans la quantité nécessaire d'ammoniaque diluée, ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à chaud et laisse refroidir. Il y a cristallisation du chlorhydrate mentionné plus haut. On l'hydrolyse à l'eau de la manière déjà décrite, lave à l'eau chaude et à l'alcool et sèche. Le produit est une poudre rouge-orangé, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis et les acides.

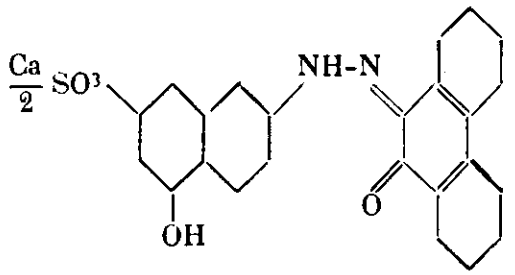
Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1710; obtenu 16cc,8 N sec à 19° et 749 mm. — Soit : N 0/0, 11,32. — Calculé pour $C^{27}H^{28}O^4N^4S$: N 0/0, 11,11.

Chlorhydrate. — Le chlorhydrate obtenu au cours de cette préparation est jaune-clair et verdit peu à peu à l'air et à la lumière. Il a été identifié par l'analyse comme étant le monochlorhydrate $C^{27}H^{28}O^4N^4S.HCl$. Ceci n'a rien de surprenant, si l'on considère que la basicité d'un des groupements diméthylamino est neutralisée par le groupement sulfonique. L'analyse a été exécutée de la manière suivante : Nous avons hydrolysé environ 0gr,5 de produit avec 300 cc. d'eau bouillante. On filtre à chaud, lave et dose dans le filtrat l'acide chlorhydrique.

Subst., 0gr,6634; AgCl, 0gr,1667. — Soit : HCl 0/0, 6,39. — Calculé pour $C^{27}H^{28}O^4N^4S.HCl$: 0/0, 6,67.

Propriétés tinctoriales : Cette hydrazone ne teint pour ainsi dire pas le coton.

Hydrazone de l'acide-J avec la phénanthrènequinone.



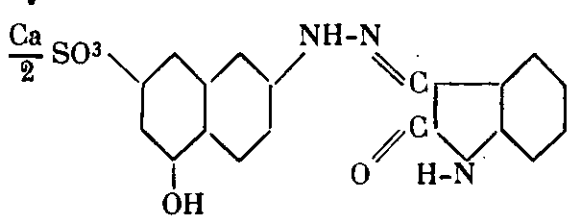
On mélange 2gr,9 d'hydrazine de l'acide-J et 2gr,3 de phénanthrènequinone que l'on chauffe dans un ballon avec 50 cc. d'eau environ deux heures au bain-marie. Le tout se dissout assez rapidement en donnant une liqueur rouge-foncé. On ajoute 200 cc. d'eau, puis un faible excès de carbonate de calcium, porte à l'ébullition et fait bouillir quelques minutes. Il se forme le sel calcique très peu soluble dans l'eau. On refroidit, filtre et lave à l'eau. Puis on fait bouillir le précipité rouge quelques minutes avec environ 100 cc. d'acide acétique à 5-10 0/0 pour décomposer le carbonate de calcium. On filtre, lave à l'eau et redissout dans environ 800 cc. d'alcool à 66 0/0 au bouillon. Après filtration on concentre par distillation jusqu'à ce que le produit commence à se séparer et laisse refroidir. On obtient ainsi l'hydrazone sous forme de petits grains rouges qu'on filtre et sèche.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2753; obtenu : 13cc,7; N sec à 18° et 742 mm. — Soit : N 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^{24}H^{15}O^5N^2S\frac{Ca}{2}$: N 0/0, 6,05.

Dosage de calcium. — Subst., 0gr,1786; $CaSO^4$, 0gr,0251. — Soit : Ca 0/0, 4,14. — Calculé pour $C^{24}H^{15}O^5N^2S\frac{Ca}{2}$: Ca 0/0, 4,32.

Propriétés tinctoriales. — Cette hydrazone teint bien le coton directement en rouge. Un traitement subséquent avec le diazo de paranitraniline ne change pas sensiblement la nuance.

Hydrazone de l'acide-J avec l'isatine.



Le mélange d'hydrazine de l'acide-J avec de l'isatine en quantités équimoléculaires mis en suspension dans l'eau et chauffé

jusqu'à dissolution forme une liqueur jaune-brun. En ajoutant un excès de carbonate de calcium et en chauffant à nouveau quelque temps à l'ébullition le produit de condensation entre en solution et peut être séparé de la craie en excès par filtration à chaud. Le filtrat abandonne à froid l'hydrazone sous forme de sel calcique. Notre produit n'est cependant pas pur, tel qu'en témoignent les analyses suivantes :

Dosage d'azote. — I. Subst., 0gr,2451 ; obtenu : 19cc,2 ; N sec à 16° et 732 mm. — Soit : N 0/0, 8,91. — II. Subst., 0gr,4598 ; obtenu : 35cc,7 ; N à 20° et 727 mm. — Soit : N 0/0, 8,65. — Calculé pour $C^{18}H^{12}O^5N^3S\frac{Ca}{2}$: N 0/0, 10,44.

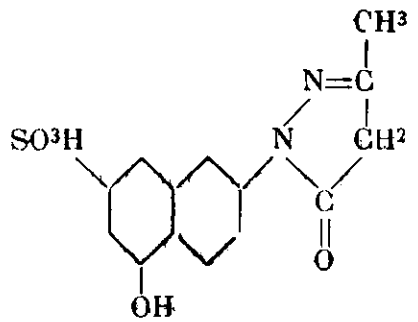
Dosage de calcium. — Subst., 0gr,4600 ; $CaSO^4$, 0gr,0762. — Soit : Ca 0/0, 4,88. — Calculé pour $C^{18}H^{12}O^5N^3S\frac{Ca}{2}$: Ca 0/0, 4.97.

Propriétés tinctoriales. — Le composé teint directement le coton en jaune. Par un traitement subséquent avec le diazo de la paranitraniline la nuance vire au rouge.

Pyrazolones de l'acide-J.

Nous avons condensé l'hydrazine de l'acide-J d'une part avec l'éther acétylacétique et d'autre part avec le dioxytartrate de sodium. Cela nous a permis de préparer la 1-acide-J-3-méthyl 5 pyrazolone et la tartrazine dérivant de l'acide-J. Cette dernière teint le coton en jaune. Nous avons ainsi réalisé la synthèse d'une tartrazine teignant directement les fibres cellulosiques.

1-Acide-J-3-méthyl-5-pyrazolone.

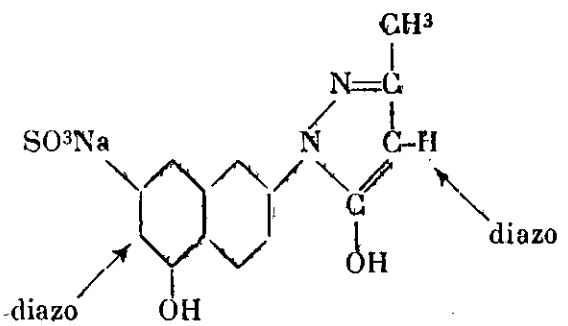


On mélange l'hydrazine de l'acide-J avec un faible excès d'éther acétylacétique, suspend dans l'eau et ajoute la quantité nécessaire de soude caustique pour dissoudre le tout. On chauffe au bain-marie pendant une heure et demie environ. La liqueur est brune. Après filtration à chaud on précipite par l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1). On obtient un précipité cristallin jaunâtre

avec un rendement d'environ 70 0/0. Pour la purification on redissout dans la quantité nécessaire de soude caustique diluée et reprécipite par l'acide chlorhydrique. En répétant cette opération on obtient finalement une poudre presque blanche très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les alcalis.

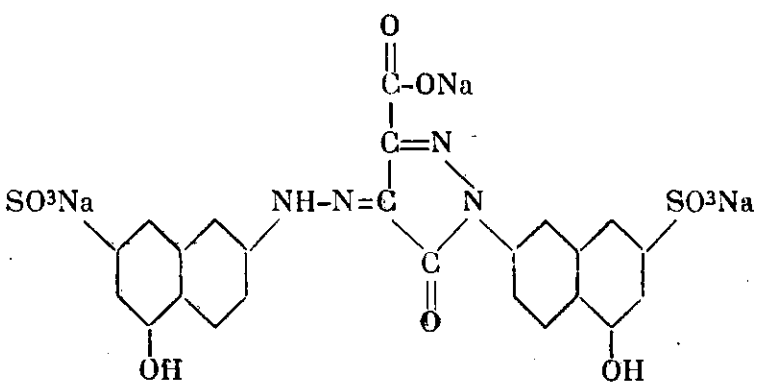
Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2418 ; obtenu 17cc,8 ; N sec à 18° et 750 mm. — Soit : N 0/0, 8,52. — Calculé pour $C^{14}H^{12}O^6N^2S$: N 0/0, 8,75.

Propriétés. — Ce produit copule très facilement avec les diazo en donnant des colorants orangés teignant le coton directement. Il y a la possibilité de deux copulations, l'une en ortho de la fonction α-naphtol, l'autre dans le noyau pyrazolonique en 4. Il suffit en effet d'envisager la formule énolique du noyau pyrazolonique :



Propriétés tinctoriales. — Teinte à la manière des colorants directs, cette pyrazolone se fixe sur le coton en produisant une teinture presque incolore. Le coton teint essoré et lavé comme pour la teinture avec l'hydrazine de l'acide-J copule avec le diazo de paranitraniline en donnant une coloration orangée puissante.

Tartrazine de l'acide-J.



On mélange 11gr,6 d'hydrazine de l'acide-J avec 3gr,9 de dioxytartrate de sodium, ajoute à 30 cc. d'eau dans un petit ballon et chauffe au bain-marie. La masse vire rapidement, en passant par

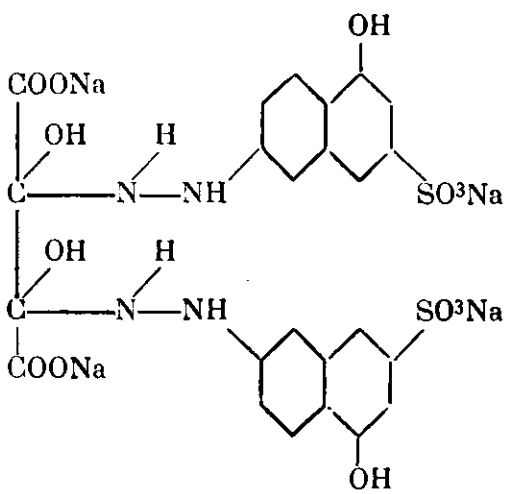
l'orangé, au rouge-sang. Il reste un dépôt rouge-orangé; on neutralise après deux heures environ avec du carbonate de sodium; le tout entre en solution. On filtre d'impuretés éventuelles et ajoute à la liqueur à chaud de l'alcool bouillant en sorte qu'on obtienne finalement une liqueur à 60 0/0 d'alcool environ. En refroidissant il se forme un dépôt qui filtre bien et qui après double recristallisation dans l'alcool à 60 0/0 est absolument pur. Il se présente sous forme d'une poudre brun-foncé. L'analyse démontre que nous avons en effet la tartrazine de l'acide-J.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2641 ; obtenu 18cc,8; N sec à 20° et 753 mm. — Soit: N 0/0, 8,28. — Calculé pour $C^{24}H^{13}O^{11}N^4S^2Na^3$:N 0/0, 8,40.

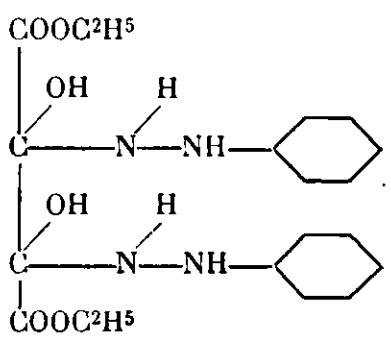
Dosage de soufre. — Subst., 0gr,1644; $BaSO^4$, 0gr,1160. — Soit : S 0/0, 9,69. — Calculé pour $C^{24}H^{13}O^{11}N^4S^2Na^3$: S 0/0, 9,61.

Dosage de sodium. — Subst., 0gr,2961; Na^2SO^4, 0gr,0918. — Soit : Na 0/0, 10,04. — Calculé pour $C^{24}H^{13}O^{11}N^4S^2Na^3$: Na 0/0, 10,36.

Il est à remarquer que les rendements sont faibles. Nous avons pu constater que la réaction ne se poursuit que très partiellement jusqu'à la formation du cycle pyrazolonique. En effet, si, au lieu d'ajouter de l'alcool, on sale la masse de réaction, on obtient un précipité abondant brun-rouge teignant directement le coton en orangé. Il ne s'agit cependant pas de la pyrazolone cherchée, puisque ce précipité réduit encore puissamment la liqueur de Fehling. Cette oxydation est accompagnée d'une décoloration presque complète. Il s'agit par conséquent d'un produit d'addition relativement peu stable qui possède encore les réactions de l'hydrazine à l'oxydation. Nous n'avons malheureusement pas pu le purifier pour une analyse. Mais nous pouvons admettre avec beaucoup de vraisemblance que ce produit représente un composé d'addition de la formule suivante (I) :



(I).



(II).

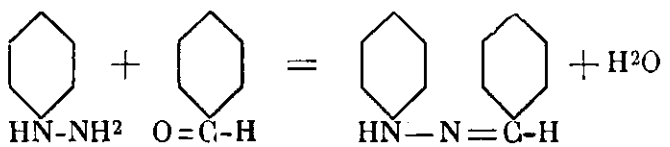
MM. R. Anschütz et H. Pauly (1) ont d'ailleurs isolé un produit très analogue comme terme intermédiaire dans la formation de l'osazone entre l'éther diéthyldioxysuccinique et la phénylhydrazine (II). Ce composé se transforme facilement en osazone et finalement en pyrazolone.

Nous avons essayé dans notre cas d'augmenter la formation de pyrazolone par différents moyens. Nous avons notamment travaillé en présence de chlorure de zinc en prolongeant la réaction plusieurs jours sans résultats. Nous avons également essayé d'opérer en présence d'un excès de carbonate de soude et de soude caustique en faisant bouillir pendant des temps variables. Enfin des essais ont été faits avec des excès plus ou moins grands d'hydrazine de l'acide-J. Nous n'avons pas pu empêcher la formation d'une liqueur réagissant encore énergiquement avec la liqueur de Fehling.

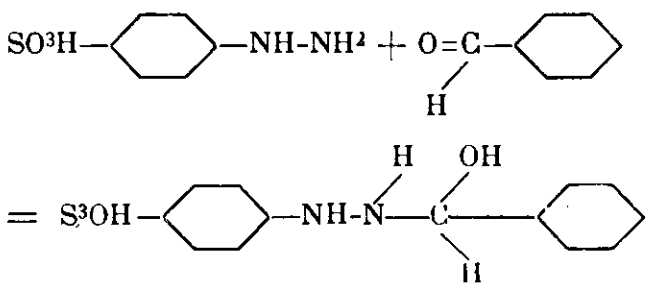
Propriétés tinctoriales. — La tartrazine de l'acide-J teint le coton directement en jaune. Par un traitement subséquent avec le diazo de la paranitraniline on obtient un virage au rouge.

Aldohydrazones de l'acide-J.

La condensation avec les aldéhydes est caractérisée par le fait que les produits de réaction qui en résultent entrent facilement en conflit avec les alcalis et les acides dilués, ainsi qu'avec la liqueur de Fehling. Il ne peut par conséquent pas s'agir de la formation d'aldohydrazones normales d'après l'équation suivante :



Ces hydrazones résistent, en général, à l'action des alcalis et de la liqueur de Fehling. L'attitude de l'hydrazine de l'acide-J



(1) *D. ch. G.*, 1895 ; t. **28**, p. 66 ; *Ann.* 294, p. 223.

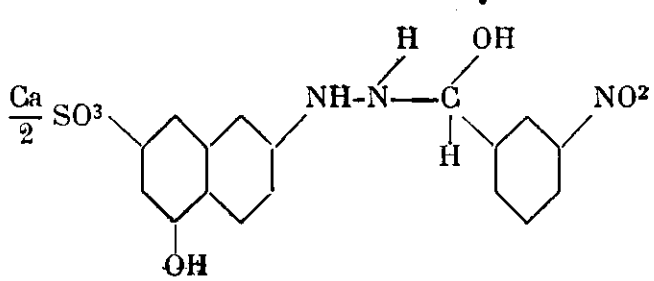
n'est d'ailleurs pas exceptionnelle, puisqu'une autre hydrazine sulfonée, la parasulfophénylhydrazine, ne fournit avec les aldéhydes, sans élimination d'eau, que des produits d'addition peu stables. D'après le travail de H. Biltz, A. Maué et Fr. Sieden (1), il s'agit d'une réaction d'après le schéma ci-dessus.

Les différents produits de condensation entre la parasulfophénylhydrazine et les aldéhydes aromatiques ont une stabilité variable qui dépend de l'aldéhyde employée. Les sels sodiques sont, en général, plus stables, mais ils sont finalement tous hydrolysés par l'eau, plus rapidement par les acides et alcalis dilués.

Il semble que l'acide-J se comporte d'une façon tout à fait analogue. L'hydrazine de l'acide-J se condense très facilement en milieu aqueux avec les aldéhydes aromatiques, mais ces produits sont difficiles à séparer.

Ils sont cependant plus stables puisque nous pouvons les porter impunément à l'ébullition en solution aqueuse. Certains exemples supportent même des acides minéraux dilués. Tous ces composés, sans exception, réduisent énergiquement la liqueur de Fehling. Sur les différentes aldéhydes essayées nous n'avons pu séparer que le dérivé de la méta-nitrobenzaldéhyde à l'état de pureté.

Produit de condensation entre l'hydrazine de l'acide-J et la métanitrobenzaldéhyde.



On mélange 5gr,8 d'hydrazine de l'acide-J et 3 gr. de métanitrobenzaldéhyde, ajoute 100 cc. d'eau et chauffe au bain-marie. La liqueur devient rapidement rouge-sang, le tout se dissout. En laissant refroidir, le produit se sépare en cristaux brillants, mais trop ténus pour être filtrables, de même pour le sel sodique qui s'obtient dans les mêmes conditions, en ajoutant l'équivalent de soude caustique. On arrive à rendre le produit acide filtrable en le salant par une solution saturée de chlorure de sodium. Il se forme cependant à cette occasion facilement des produits résineux inutilisables.

(1) *D. ch. Ch.*, t. 35, p. 2.000.

Le meilleur moyen de séparation est celui qui passe par le sel calcique. On condense avec des quantités équimoléculaires comme indiqué plus haut, puis on ajoute un excès de carbonate de calcium et fait bouillir 10 minutes. Le sel calcique se dissout (pour 6 gr. d'hydrazine il faut 500 cc. d'eau). On filtre à chaud de l'excès de carbonate de calcium. Le filtrat rouge dépose en refroidissant un produit cristallin filtrant très bien. On purifie en recristallisant deux fois dans l'eau. Le produit obtenu est rouge-orangé, hygroscopique. Il réduit la liqueur de Fehling à chaud. Pour l'analyse le corps a été séché à 120-130° dans le vide jusqu'à poids constant.

Dosage d'azote. — Subst.: 0gr,1796; obtenu 15cc,1; N sec à 20° et 750 mm. — Soit : N 0/0, 9,67. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^7N^3S\frac{Ca}{2}$: N 0/0, 9,9.

Dosage de calcium. — Subst., 0gr,3243 ; $CaSO^4$, 0gr,0530. — Soit : Ca 0/0, 4,81. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^7N^3S\frac{Ca}{2}$: Ca 0/0, 4,72.

La teneur en azote est donc trop faible pour une hydrazone normale. La réduction de la liqueur de Fehling confirme ce résultat et nous admettrons, par conséquent, pour ce corps une constitution qui, par analogie avec les composés préparés par Biltz, Mané et Sieden, lui assigne la formule d'addition sans élimination d'eau.

Propriétés tinctoriales. — Le produit ne teint pratiquement pas les fibres végétales.

Nous n'avons pas réussi à déshydrater ce produit sans décomposition partielle.

Nous avons pu séparer les produits d'addition obtenus avec la paranitrobenzaldéhyde, l'orthonitrobenzaldéhyde et la diméthylparaminobenzaldéhyde, mais pas à l'état de pureté, ainsi que l'indiquent nos analyses. Tous ces produits réduisent énergiquement la liqueur de Fehling.

Dosage d'azote. — Paranitrobenzaldéhyde sel de baryum. — Trouvé : N 0/0, 7,71. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^7N^3S\frac{Ba}{2}$: N 0/0, 8,86.

Dosage de baryum. — Trouvé : Ba 0/0, 14,21. — Calculé : Ba 0/0, 14,58.

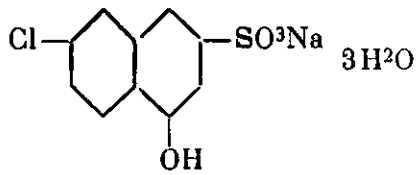
Orthonitrobenzaldéhyde sel calcique. — *Dosage d'azote :* I. Trouvé : N 0/0, 8,88. — II. Trouvé : N 0/0, 8,91. — Calculé : N 0/0 9,9.

Dosage de calcium. — Trouvé : Ca 0/0, 4,51. — Calculé : Ca 0/0, 4,72.

Diméthylparaminobenzaldéhyde sel calcique. — *Dosage d'azote.* — I. — Trouvé : N 0/0, 9,39. — II. Trouvé : N 0/0, 7,88. — III. Trouvé : N 0/0, 8,59. — Calculé : N 0/0, 9,99.

Dosage de calcium. — Trouvé : Ca 0/0, 4,46. — Calculé : N 0/0, 4,73.

2-Chloro-5-oxy-7-sulfonaphtalène.



On dissout, dans un ballon d'un litre, 50 gr. de chlorure cuivreux dans 400 cc. d'acide chlorhydrique concentré et ajoute au moment de l'ébullition et en agitant énergiquement, une suspension du sel diazonium de l'acide-J dans environ 300 cc. d'eau. Ce diazo est préparé comme indiqué plus haut avec 30 gr. d'acide-J, filtré à la trompe et lavé à l'eau. Le diazo est instantanément décomposé en donnant une solution noirâtre. On agite encore quelques instants après avoir ajouté le tout, puis on laisse refroidir. En diluant avec trois fois le volume d'eau il y a une bonne partie du chlorure cuivreux qui précipite. On filtre et sépare le reste de cuivre par l'hydrogène sulfuré. Après filtration la solution est brun-clair et ne contient plus que le dérivé chloré. On évapore à sec pour enlever tout excès d'acide chlorhydrique, puis on dissout dans 40 cc. d'eau, neutralise à chaud avec du carbonate de soude et laisse cristalliser. Il se dépose un magnifique précipité cristallin brunâtre qui, recristallisé trois fois dans peu d'eau, devient presque blanc.

1. *Dosage d'eau.* — Subst., 0gr,6888; séché à poids constant à 135°, 0gr,5778: perte de poids, 0gr,1110. — Soit : perte de poids 0/0, 16,11. — Calculé pour $C^{10}H^8O^4ClSNa.3H^2O$: perte de poids 0/0, 16,12.

2. *Dosage de sodium.* — Substance anhydre, 0gr,1928; Na^2SO^4 : 0gr,0498. — Soit : Na 0/0, 8,36. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4ClSNa$: Na 0/0, 8,18.

3. *Dosage de chlore.* — Substance hydratée, 0gr,02449; AgCl, 0gr,1082. — Soit : Cl 0/0, 10,93. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4ClSNa.3H^2O$: Cl 0/0, 10,6.

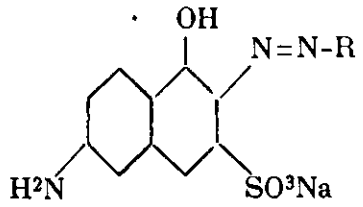
Propriétés tinctoriales. — En teignant le coton à la manière des colorants directs pour cette fibre avec le dérivé chloré de l'acide-J, on obtient une faible teinture incolore. Si l'on fait passer une échevette ainsi teinte après essorage et lavage complet dans un bain de paranitraniline diazotée, il se forme sur fibre un colorant rouge bleuté d'une intensité faible.

Colorants monoazoïques obtenus avec l'acide-J, avec la méthylpyrazolone de l'acide-J et avec le dérivé chloré de l'acide-J.

Si nous comparons l'affinité directe du coton avec l'acide-J, l'hydrazine de l'acide-J, le dérivé chloré de l'acide-J et la méthyl-

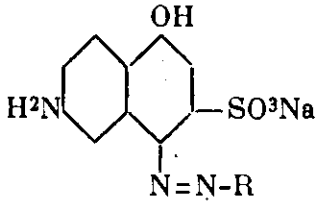
pyrazolone de l'acide-J, nous constatons que seuls la méthylpyrazolone de l'acide-J possède un pouvoir tinctorial quelque peu appréciable. La valeur tinctoriale faible des trois autres composés, comparés tels quels, ne permet pas d'appréciation précise. Nous avons donc jugé utile de préparer un ou deux colorants azoïques dérivant de chacun de ces quatre composés avec les mêmes bases diazotées et dans les mêmes conditions et de comparer, sous cette forme, leur affinité pour le coton.

Nous nous sommes bornés provisoirement à l'étude des colorants monoazoïques obtenus par la copulation de bases diazotées sur l'acide-J et ses dérivés en milieu alcalin. Nous supposons obtenir ainsi des colorants azoïques du schéma suivant :

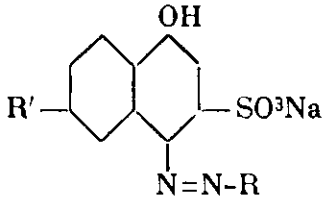


Nous rappelons qu'il existe encore trois autres possibilités pour les colorants monoazoïques de l'acide-J.

L'une répondrait à des colorants isomères *para*-oxyazoïques :



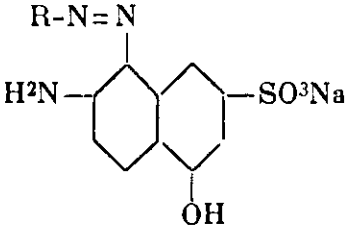
respectivement



R'=H, Cl, etc.

Elle n'a pas été signalée jusqu'à présent. Elle pourrait cependant se présenter, comme dans le cas de la copulation avec l'acide 1-naphtol-3-sulfonique, lorsque le terme diazoté dérive d'une amine phénolique substituée par des groupes NO^2, Cl, etc. (1). Cette possibilité sera examinée ultérieurement.

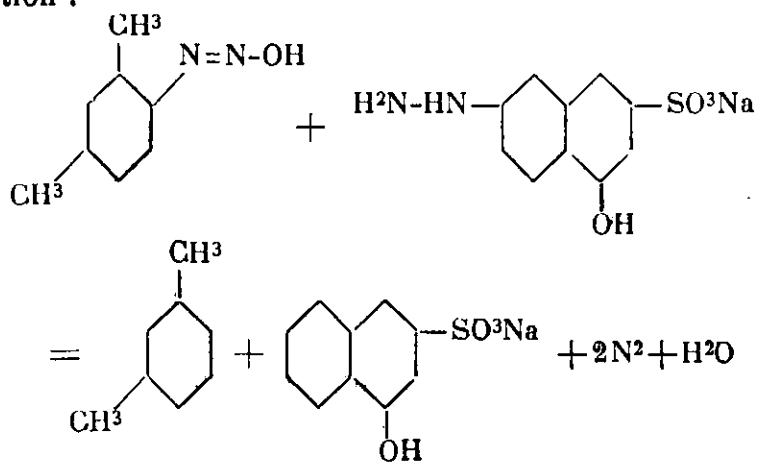
La seconde éventualité résulte de la copulation des diazos sur l'acide-J en milieu acétique :



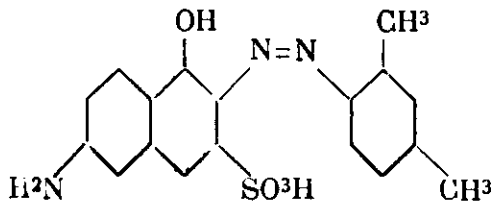
Ces colorants sont encore isomères à ceux des types précédents.

(1) GATTERMANN et LIBERMANN, *Ann.*, 1912, t. 392, p. 204.

La troisième éventualité comprend les colorants obtenus par l'action du diazo de l'acide-J sur des termes copulants. Ces colorants ne sont plus des isomères. Nous n'avons fait qu'effleurer cette dernière série. Les hydrazones formées par les α-dicétones et l'hydrazine de l'acide-J présentent, comme il a été mentionné plus haut, certaines propriétés qui permettent de les envisager comme colorants orthooxyazoïques dérivant du diazo de l'acide-J. — Nous avons donc copulé en milieu de carbonate de soude des quantités équimoléculaires de l'acide-J, ou du dérivé chloré de l'acide-J ou de la méthylpyrazolone de l'acide-J avec le diazo de la métaxylidine d'une part et de la β-naphtylamine d'autre part. Des essais pour préparer de la même manière les colorants azoïques dérivant de l'hydrazine de l'acide-J n'ont pas donné de résultats nets. Les rendements étaient très mauvais et le colorant obtenu présentait, à l'analyse, une teneur beaucoup trop faible en azote. Cela tient à la décomposition qui se manifeste, par exemple, dans le cas de la copulation avec le diazo de la xylidine par la formation de xylène. Celui-ci est facilement décelable par la forte odeur caractéristique que l'on constate au moment de la copulation. La réaction normale des diazo sur les hydrazines avec formation des hydrocarbures correspondants se produit simultanément avec la copulation :



Colorant entre l'acide-J et la métaxylidine diazotée.



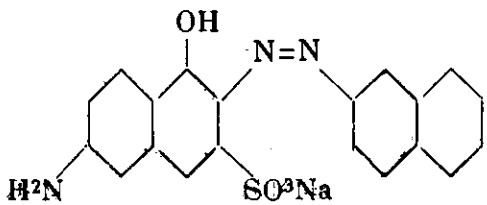
On dissout 9 gr. d'acide-J 80 0/0 dans 200 cc. d'eau et 9 gr. de carbonate de sodium, on refroidit avec de la glace au-dessous de

5° et laisse couler assez rapidement, par un entonnoir à robinet, une solution de 3gr,6 de métaxylidine diazotée en agitant constamment. Il se précipite un colorant rouge qui est très mal filtrable. La réaction est rapidement terminée. Pour rendre le colorant filtrable on fait bouillir après avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique concentré. On filtre, lave à l'eau froide et redissout dans 1 litre d'alcool à 50 0/0, ajoute 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré et fait bouillir quelques minutes. Puis on laisse refroidir lentement, filtre le colorant et lave à l'eau.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1106; obtenu 10cc,8 N sec à 21° et 742 mm. — Soit : N 0/0, 11,07. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^4N^3S$: N 0/0, 11,32.

Propriétés tinctoriales. — Le colorant teint le coton puissamment en un rouge très bleuté.

Colorant entre l'acide-J et la β-naphtylamine diazotée.

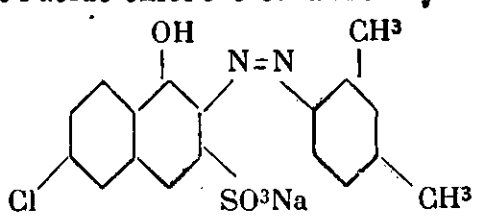


On dissout 6 gr. d'acide-J 80 0/0 dans 150 cc. d'eau et 6 gr. de carbonate de sodium, refroidit avec de la glace et ajoute par un entonnoir à robinet assez rapidement 2gr,8 de β-naphtylamine diazotée. La copulation est rapidement terminée. Le colorant précipite en petits cristaux bronzés qu'on filtre à la trompe. On recristallise dans 150 cc. d'alcool à 40 0/0. Après deux autres cristallisations dans le même solvant on obtient le colorant à l'état absolument pur sous forme de magnifiques petits cristaux à reflets bronzés.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1754; obtenu 15cc,4 N sec à 22° et 745 mm. — Soit : N 0/0, 9,96. — Calculé pour $C^{20}H^{14}O^4N^3SNa$: N 0/0, 10,12.

Propriétés tinctoriales. — Ce colorant teint le coton puissamment en rouge franc.

Colorant entre l'acide chloro-J et la métaxylidine diazotée.



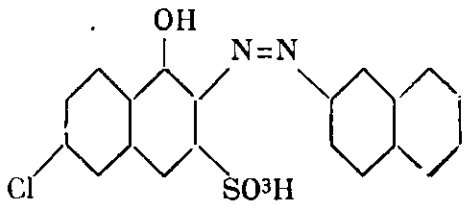
On dissout 6gr,6 d'acide chloro-J dans environ 200 gr. d'eau et 4 gr. de carbonate de soude. On refroidit avec de la glace et fait

couler, par un entonnoir à robinet, $2^{gr},4$ de métaxylidine diazotée. Le volume final est d'environ 300 cc. Le colorant précipite bien. On filtre, lave à l'eau et essaye de cristalliser dans environ 1500 cc. d'alcool à 50 0/0. Le colorant est filtrable sous pression, mais n'est pas cristallin. On répète l'essai de cristallisation encore une fois dans l'alcool à 50 0/0. On obtient ainsi une poudre rouge-orangé à reflets bronzés.

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},5492$; obtenu $30^{cc},6$ N sec à 17° et 745 mm. — Soit : N 0/0, 6,43. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^{4}N^{3}ClSNa$: N 0/0, 6,77.

Propriétés tinctoriales. — Le colorant teint le coton en rouge, mais assez faiblement.

Colorant entre l'acide chloro-J et la β-naphtylamine diazotée.

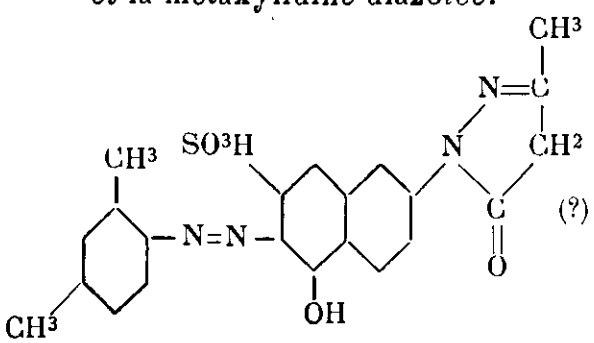


On dissout 5 gr. d'acide chloro-J dans 100 cc. d'eau et 3 gr. de carbonate de sodium. On refroidit avec de la glace et ajoute, assez rapidement, $2^{gr},1$ de β-naphtylamine diazotée. On filtre, lave à l'eau froide. Puis on dissout dans environ 1 litre d'alcool à 50 0/0 et ajoute à chaud 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On laisse recristalliser, filtre et recristallise encore une fois dans les mêmes conditions. On obtient une poudre brune.

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},2505$; obtenu $14^{cc},0$ N sec à 20° et 741 mm. — Soit : N 0/0, 6,35. — Calculé pour $C^{20}H^{13}O^{4}N^{3}ClS$: N 0/0, 6,78.

Propriétés tinctoriales. — Le colorant teint directement le coton en rouge, mais assez faiblement.

Colorant entre la méthylpyrazolone de l'acide-J et la métaxylidine diazotée.



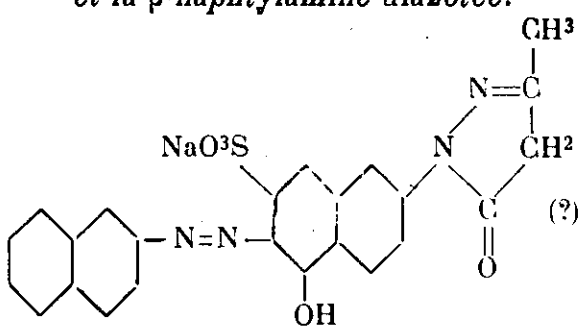
On dissout 11 gr. de méthylpyrazolone de l'acide-J dans 200 cc. d'eau et 10 gr. de carbonate de sodium et copule comme plus haut

avec 3gr,6 de métaxylidine diazotée. Le colorant se présente sous forme de gélatine infiltrable. On ajoute 40 cc. d'acide chlorhydrique concentré et fait bouillir 5 minutes. Le produit devient floconneux. On filtre et lave à l'eau. On redissout dans 600 cc. d'alcool à 25 0/0 au bouillon, ajoute 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré et laisse déposer. Le colorant précipite presque complètement. On filtre, lave et recristallise comme précédemment dans 400 cc. d'alcool à 25 0/0 additionné de 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi une poudre rouge foncé.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1198; obtenu 13cc,4 N sec à 17° et 736 mm. — Soit : N 0/0, 1275. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^{6}N^{4}S$: N 0/0, 12,39.

Propriétés tinctoriales. — Le colorant teint le coton assez puissamment en rouge-brun. Copulé sur fibre avec la paranitraniline diazotée le colorant devient plus rougeâtre.

Colorant entre la méthylpyrazolone de l'acide-J et la β-naphtylamine diazotée.



On dissout 11 gr. de méthylpyrazolone de l'acide-J dans 200 cc. d'eau et 10 gr. de carbonate de sodium et copule avec 4gr,3 de β-naphtylamine diazotée comme plus haut. La masse de réaction est gélatineuse. En ajoutant de l'acide on obtient des résines. On porte à 800 cc. d'eau environ et ajoute 200 cc. d'alcool. La liqueur gélatineuse devient immédiatement fluide avec séparation d'un abondant précipité rouge-orangé. En chauffant, tout se dissout. On refroidit. Le colorant se précipite en petits grains qu'on filtre à pression ordinaire. On lave à l'alcool à 20 0/0 et recristallise dans 250 cc. d'alcool à 20 0/0. On répète cette dernière opération encore une fois. Le colorant se présente sous forme d'une poudre orangé-rouge.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1202; obtenu 11cc,8 N sec à 17° et 740 mm. — Soit : N 0/0, 11,25. — Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{5}N^{4}SNa$: N 0/0, 11,29.

Propriétés tinctoriales. — Le colorant teint assez puissamment en orangé-jaune. Un traitement subséquent à la paranitraniline diazotée fait virer la nuance vers le rouge-orangé.

Conclusions.

Si nous essayons de résumer les résultats obtenus jusqu'à présent, nous constatons que l'acide-J lui-même ainsi que ses dérivés directs, réalisés en remplaçant le groupement aminogène par des substituants comme le chlore ou le radical hydrazinique, ne possèdent qu'une faible affinité pour la cellulose. Cette affinité n'est pratiquement appréciable que lorsque le groupe méthylpyrazolonique prend la place du groupement aminogène.

L'étude comparée des colorants monoazoïques engendrés par l'acide-J et ses dérivés avec des composés diazoïques met nettement en évidence l'influence importante du groupement aminogène sur leur affinité pour la cellulose. Les colorants qui dérivent de l'acide-J tel quel, teignent plus puissamment le coton que ceux dérivant du dérivé chloré ou méthylpyrazolonique.

En remplaçant le groupe amino par un radical hydrazonique, le pouvoir tinctorial dépend apparemment essentiellement de la nature de la cétone condensée avec l'hydrazine de l'acide-J. Nous n'avons pu comparer jusqu'à présent les hydrazones engendrées par les aldéhydes, car dans ce cas, la réaction s'arrête à des produits intermédiaires qui n'éliminent pas les éléments de l'eau.

Dans le cas des cétohydrazones, les dérivés d'α-dicétones aromatiques constituent de puissants colorants pour la cellulose. On peut aussi, il est vrai, les considérer comme les dérivés de l'acide-J, dans lesquels le groupement aminogène est remplacé par le radical azoïque. Nous les envisageons alors comme colorants orthooxyazoïques.

École supérieure de Chimie de Mulhouse.

N° 125. — Les anthraquinonyl-uréthanes ; les anthraquinouyl-urées ; par MM. M. BATTEGAY et J. BERNHARDT.

(16.7.1923)

Faisant suite à notre étude (1) sur les rapports entre la coloration, les propriétés tinctoriales et la constitution de certains colorants à cuve qui dérivent de l'anthraquinone, nous avons entrepris l'examen des uréthanes et urées de ce chromogène (2). Les uré-

(1) *Chimie et Industrie*, vol. 6, n° 5, novembre 1921. — *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 1027. — *Revue générale des Sciences*, 1922, p. 502.

(2) *Chimie et Industrie*, vol. 8, n° 2, août 1922.

thanes et urées en question peuvent être rangées dans la famille des aminoanthraquinones acylées. Le radical acide des premières est fourni par l'éther carbonique acide $C{=}O{<}^{OH}_{OR}$, celui des urées par l'acide carbonique $C{=}O{<}^{OH}_{OH}$ ou l'acide carbamique $C{=}O{<}^{OH}_{NH^2}$.

I. — Les uréthanes.

Les anthraquinonyl-uréthanes sont des composés dont les plus simples ont la constitution $C^{14}H^7O^2.N{<}^{H}_{CO.OR}$. Il nous a paru intéressant de les comparer avec les autres acidyl-aminoanthraquinones et notamment avec les plus importantes, celles qui renferment le groupe benzoyl-amino, comme l'α-benzoylamino-anthraquinone $C^{14}H^7O^2N{<}^{H}_{CO.C^6H^5}$. Celle-ci et certains de ses dérivés font partie de la famille des colorants à cuve industriels désignés sous le nom de colorants Algol.

Jusqu'à présent les uréthanes de l'anthraquinone ainsi que leurs dérivés n'ont guère fait l'objet d'une étude spéciale.

La littérature des brevets est, pour ainsi dire, seule à les mentionner.

Nous y trouvons la description de la β-anthraquinonyluréthane que l'on préconise, avec d'autres uréthanes, soit pour la préparation de certaines nitroaminoanthraquinones (1), soit pour celle de certaines dianthraquinonylurées (2).

Ensuite, MM. Grandmougin et Kempf ont préparé la diuréthane de la 1.4-diaminoanthraquinone (3) qu'ils décrivent comme rouge-vif.

Nous avons préparé les α- et β-anthraquinonyluréthanes ainsi qu'un certain nombre de dérivés substitués dans lesquels le substituant ($-NO^2$, $-OH$, $-OCH^3$, $N{<}^{H}_{CO.C^6H^5}$) occupe la position para par rapport au radical uréthanique en position α.

Nous obtenons ces uréthanes par l'action du chloroformiate d'éthyle $Cl.CO.OC^2H^5$ sur les aminoanthraquinones (1).

La réaction est exécutée en milieu de nitrobenzène. Les rende-

(1) Brevet alld 167.410, brevet fr. 355.226 Fdl., t. 8, p. 297.
(2) Brevet alld 236.375 Fdl., t. 10, p. 662.
(3) *Chimie et Industrie*, 1922, p. 822.

ments sont généralement très bons et très près de ceux prévus par la théorie.

Les uréthanes de l'anthraquinone sont des produits bien cristallisés. Tout en étant colorées, elles le sont moins que les aminoanthraquinones correspondantes. L'introduction du radical acide $-C{=}O$ $\diagdown OC^2H^5$ y affaiblit, très normalement d'ailleurs, l'influence du groupe NH^2 sur la coloration. Cet affaiblissement est cependant nettement inférieur à celui provoqué par le groupe benzoyle $-C{=}O$ $\diagdown C^6H^5$, et il en résulte que le radical uréthanique $-N{<}^{H}_{CO.OC^2H^5}$ est un groupe auxochrome plus puissant que le reste $-N{<}^{H}_{CO.C^6H^5}$.

Ce fait est nettement mis en évidence par la comparaison de la β-benzoylaminoanthraquinone qui est pour ainsi dire blanche à l'état de fine division (1) alors que, dans les mêmes conditions, la β-anthraquinonyluréthane est jaune verdâtre, peu intense, il est vrai. Le radical uréthanique exerce, par conséquent, déjà en position β son action auxochromique perceptible à l'œil nu (2). Cette action est encore bien mieux visible dans l'exemple de l'α-anthraquinonyluréthane. Cette dernière finement divisée, sous forme de flocons, est orangée, l'α-benzoylaminoanthraquinone, par contre, n'est que jaune.

Les anthraquinonyluréthanes sont complètement insolubles dans l'eau. Elles jouissent, probablement pour cette raison, d'une grande stabilité vis-à-vis des alcalis aqueux. Ainsi l'α- et la β-anthraquinonyluréthanes peuvent être soumises, sans altération, à l'action d'une soude caustique à 30 0/0 à la température de l'ébullition. Vis-à-vis de la soude alcoolique les uréthanes sont également stables. Elles forment des sels alcalins de coloration différente, l'eau les hydrolyse facilement.

En raison de leur complète insolubilité dans l'eau, les uréthanes ne peuvent être appliquées, telles quelles, en teinture.

Il faut déjà les envisager à titre de colorants à cuve. L'application de ces derniers est basée sur la possibilité de les rendre temporairement solubles en les transformant, par réduction alcaline, en dérivés à fonction acide, dont les sels alcalins se dissolvent

(1) *Chimie et Industrie*, vol. 6, n° 5, novembre 1921.
(2) *Revue générale des Sciences, loc. cit.*

dans l'eau. On emploie, pour cette réduction, généralement de l'hydrosulfite de soude et de la soude caustique diluée.

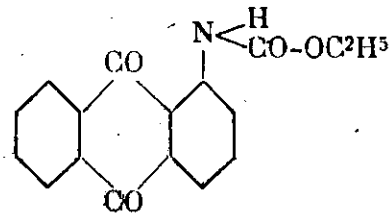
En traitant ainsi la α-anthraquinonyluréthane, elle passe effectivement en solution, et elle la colore en rouge intense. Le coton qui y est immergé, s'y teint. Il présente après avoir été bien exprimé, oxydé et lavé, la coloration jaune de la β-anthraquinonyluréthane finement divisée. Le radical uréthanique confère, par conséquent, à la molécule anthraquinonique réduite, des propriétés tinctoriales pour le coton. Cette constatation est intéressante. Elle démontre que le radical uréthanique agit, au point de vue tinctorial, comme le groupe benzoylamine. Nous rappelons que d'autres restes semblables, comme formylamine, acétylamine, sont dépourvus de cette action.

L'α-anthraquinonyluréthane et ses dérivés examinés, sont également réduits par l'hydrosulfite alcalin. Seulement cette réduction est anormale. Elle est accompagnée d'une scission hydrolytique dans le groupe uréthanique et mène, sans aucun doute, aux α-amino-anthrahydroquinones respectives. Si l'on introduit dans la liqueur réduite de l'oxygène de l'air, on récupère, par suite d'une oxydation, l'aminoanthraquinone correspondante. La presque totalité de l'uréthane mise en œuvre peut être régénérée ainsi.

Il ne nous a pas été possible d'éviter cette décomposition hydrolytique des α-anthraquinonyluréthanes. Elle a même lieu, en abaissant la température à 30-40°, strict minimum indispensable, pour amorcer la réduction. L'hydrolyse n'est également pas empêchée par la présence de groupes substituants qui se trouvent en position para par rapport au radical uréthanique (voir à ce propos les urées).

L'α- ou 1-anthraquinonyluréthane. — On ajoute à une suspension de 20 gr. d'α-aminoanthraquinone dans 200 gr. de nitrobenzène, 20 gr. de chloroformiate d'éthyle. On fait bouillir le tout 1/2-3/4 d'heure au reflux jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, le produit se sépare sous forme de paillettes jaunes. On filtre à la trompe, lave à l'alcool et à l'éther. Pour purifier le produit, on peut le recristalliser avec de l'acide acétique cristallisable, de l'anisol ou de la pyridine aqueuse. On obtient finalement des paillettes jaunes, fusibles à 215°. Elles sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène, le toluène, l'alcool froid, l'éther, assez solubles dans l'acide acétique glacial et l'alcool chaud, facilement solubles dans l'anisol et le nitrobenzène. L'acide sulfurique de 96 0/0 donne une dissolution rouge-brun qui abandonne, après dilution avec de l'eau,

des flocons orangés. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il y a dégagement d'acide carbonique et on obtient l'aminoanthraquinone en retour. L'aminoanthraquinone est également régénérée en traitant cette anthraquinonyluréthane qui répond à la formule :



en solution alcaline avec de l'hydrosulfite de soude et en oxydant la liqueur alcaline ainsi obtenue par un courant d'oxygène de l'air.

Analyse (D) (1). — Subst., 0gr,2431 ; volume d'azote, 10cc,2 ; T, 18° ; P., 735 mm. ; soit N 0/0, 4.76. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N$: N 0/0, 4.74.

L'α-anthraquinonyluréthane est par contre réfractaire vis-à-vis des alcalis seuls. Elle forme avec la potasse alcoolique une dissolution rouge qui renferme un sel potassique très facilement hydrolysée par l'eau. L'uréthane originale se sépare à l'état de flocons orangés.

La β- ou 2-anthraquinonyluréthane. — Elle est décrite dans le brevet allemand 167410 (2). Nous l'avons préparée d'après cette description, et nous confirmons qu'elle constitue des cristaux jaunes. Les solubilités sont celles du dérivé α. A la suite de recristallisations de la pyridine aqueuse, les cristaux sont fusibles à 275°. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré (96 0/0) est colorée en orangé-rouge. En diluant avec de l'eau, le composé se sépare sous forme de flocons jaune-verdâtre. La β-anthraquinonyluréthane est, par conséquent, moins colorée que son isomère. La potasse alcoolique donne une dissolution rouge répondant comme pour l'isomère à un sel potassique. Il suffit également d'ajouter de l'eau pour reprécipiter l'uréthane initiale.

Elle présente la particularité de former une cuve rouge qui teint le coton et régénère par oxydation l'uréthane. La nuance produite, par teinture sur le coton, répond à la coloration des flocons de l'uréthane précipitée de l'acide sulfurique.

Analyse. — Subst., 0gr,290 ; volume d'azote, 12cc,5 ; T, 22° ; P., 745 mm. ; soit N 0/0, 4.89. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N$: N 0/0, 4.74.

(1) Les analyses marquées d'un (D) ont été exécutées par M. Dassigny auquel nous renouvelons nos meilleurs remerciements.

(2) *Loc. cit.*

La 4-nitro-1-anthraquinonyluréthane. — Nous l'obtenons d'après le principe indiqué plus haut, par l'action du chloroformiate d'éthyle sur la 4-nitro-1-aminoanthraquinone de Nœlting et Wortmann (1). Nous employons 1 mol. gr. de chacun des deux composés et séparons l'uréthane qui est purifiée par recristallisations de la pyridine. Elle accuse le P. F. 245°. Les cristaux sont bruns et peu solubles dans les solvants habituels. Le nitrobenzol et l'anisol les dissolvent par contre très facilement.

La dissolution sulfurique est orangée; après dilution et neutralisation, elle abandonne des flocons orangés. La dissolution sulfurique chauffée dégage de l'acide carbonique. On régénère par dilution et neutralisation la nitro-aminoanthraquinone initiale.

Cette nitroanthraquinonyluréthane est également réfractaire vis-à-vis de soude caustique diluée et de potasse alcoolique. La réduction alcaline par contre donne naissance à une liqueur jaune-brun. On y trouve la 1.4-diaminoanthraquinone.

Analyse. — Subst., 0gr,312; volume d'azote, 22cc,1; T, 18°; P., 746 mm.; soit N 0/0, 8,16. — Calculé pour $C^{17}H^{12}O^6N^2$: N 0/0, 8.23.

La 4-oxy-1-anthraquinonyluréthane. — Elle a été préparée en partant de la 4-oxy-1-amino-anthraquinone obtenue d'après le procédé de M. Rob. E. Schmidt (2).

Le chloroformiate n'affecte apparemment, dans les conditions que nous employons pour obtenir d'une manière générale les uréthanes, que le groupe NH^2 de ce composé. L'uréthane en question se dissout, à froid déjà, en violet avec de la soude caustique aqueuse (de 35 0/0) additionnée d'une goutte d'alcool. Elle est purifiée par recristallisation de la pyridine, et constitue de jolis cristaux rouges du P. F. 225°.

La dissolution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est rouge-écarlate, le produit amorphe, précipité par l'eau, est rouge.

En chauffant la solution sulfurique, elle dégage de l'acide carbonique et on régénère l'oxyaminoanthraquinone.

Il en est de même lorsque l'on réoxyde la liqueur alcaline brune qui résulte de l'action de l'hydrosulfite de soude et de l'alcali.

Analyse. — Subst., 0gr,420; volume d'azote, 16cc,0; T, 20°; P., 750 mm.; soit N 0/0, 4.38. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^5N$: N 0/0, 4.50.

La 4-méthoxy-1-anthraquinonyluréthane. — Elle forme après purification par cristallisation de la pyridine, de belles aiguilles

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 638.
(2) Brevet allil 164.727 Fdl., t. 8, p. 269.

rouges, à reflets jaunâtres, fusibles à 230°. Nous la préparons, toujours d'après le même mode d'obtention, par l'action du chloroformiate d'éthyle sur la 4-méthoxy-1-amino-anthraquinone.

La dissolution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est rouge, le produit reprécipité est rouge-brique.

Cette uréthane méthoxylée est insoluble à froid dans la soude caustique aqueuse, et à ce point de vue nettement différente du composé précédent.

La réduction alcaline donne une cuve rouge qui ne renferme cependant que le produit de réduction de la méthoxy-amino-anthraquinone.

Analyse. — Subst., 0gr,397; volume d'azote, 14cc,2; T, 19°; P., 745 mm.; soit N 0/0, 4.10. — Calculé pour $C^{16}H^{15}O^3N$: N 0/0, 4.31.

La 4-benzoylamino-1-anthraquinonyluréthane. — Nous partons de la 4-nitro-1-aminoanthraquinone mentionnée plus haut. Elle est benzoylée, au moyen de chlorure de benzoyle, puis réduite par du sulfure de sodium en milieu aqueux. Nous séparons ainsi la 4-benzoylamino-1-aminoanthraquinone que nous soumettons à l'action du chloroformiate d'éthyle en employant des quantités équimoléculaires dissoutes dans le nitrobenzène. Il en résulte un composé rouge qui est purifié par des recristallisations de la pyridine aqueuse. Nous obtenons ainsi de belles aiguilles rouges fusibles à 218°, très peu solubles dans les solvants habituels. Elles sont facilement solubles sans la pyridine, le nitrobenzène, l'anisol.

La solution sulfurique (96 0/0) est rouge-violet. Elle abandonne après dilution avec de l'eau des flocons rouges. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il y a dégagement d'acide carbonique et mise en liberté d'acide benzoïque. On décèle ce dernier déjà par son odeur caractéristique. Cette hydrolyse donne naissance à la 1.4-diaminoanthraquinone.

La cuve à l'hydrosulfite de soude est rouge-violacé. On en retire après oxydation la 1-benzoylamino-4-aminoanthraquinone.

Analyse. — Subst., 0gr,282; volume d'azote, 16cc,2; T, 17°; P., 743 mm.; soit N 0/0, 6.61. — Calculé pour $C^{21}H^{14}O^3N^2$: N 0/0, 6.76.

II. — Les urées.

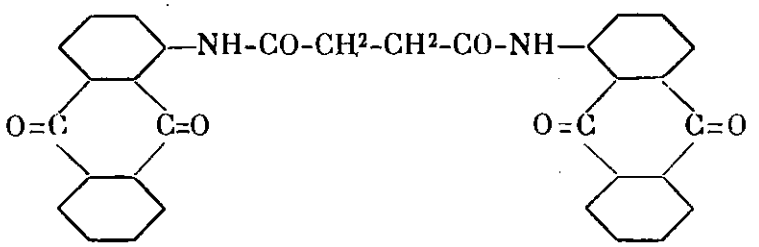
Les anthraquinonylurées dérivent évidemment, comme l'indique leur désignation, de l'urée $C{=}O\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}$. Il suffit d'y remplacer au moins un atome d'H par un radical anthraquinonyle. Les deux radicaux anthraquinonyle α (1) et β (2) qui sont isomères par la position de

leur valence substituante, donnent alors lieu à une subdivision en α (1) et β (2) anthraquinonylurées.

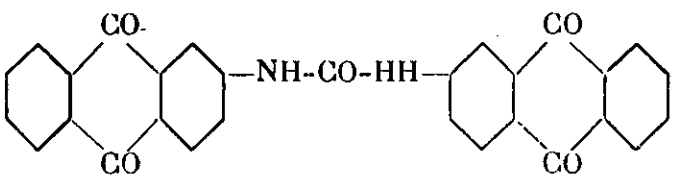
L'urée disposant de 4 atomes d'H substituables, la théorie prévoit à côté des monoanthraquinonylurées, l'existence de di-, tri- et ter-anthraquinonylurées. Dans le cas des diauthraquinonylurées, nous avons, suivant que les deux radicaux anthraquinonyle se trouvent fixés sur un groupe amido ou répartis sur les 2 groupes, des urées symétriques ou asymétriques. Les mono-, di- et trianthraquinonylurées peuvent enfin être simples ou mixtes. Elles sont simples quand les atomes d'H de l'urée sont remplacés uniquement par des radicaux anthraquinonyle, elles sont mixtes quand l'urée renferme d'autres radicaux : alcoyl, aryl, etc. Dans ces derniers cas, nous avons affaire à des alcoyl-, respectivement arylanthraquinonylurées.

Au point de vue de la coloration et des propriétés tinctoriales, les anthraquinonylurées peuvent aussi être considérées comme des acidylaminoanthraquinones, dans lesquelles le radical acide est fourni, soit par l'acide carbonique, soit par l'acide carbamique.

Dans les dianthraquinonylurées symétriques, par exemple, le radical de l'acide carbonique relie deux molécules d'aminoanthraquinone et y exerce une fonction tout à fait comparable à celle d'un acide dicarboxylé, voir l'acide succinique Le reste carbonyl (C=O), en reliant dans les urées les deux groupes aminoanthraquinonyl, correspond au radical succinyle, tel que nous le trouvons dans le jaune Algol 3 G (1) :



Toutefois, en envisageant les urées de l'anthraquinone comme des acidylaminoanthraquinones, on est frappé, tout d'abord, par le fait que leur représentant typique, le jauue Hélindone 3 G N (2) :



(1) Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer und Co, D. R. P., nos 210.019 et 212.436.

(2) Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, D. R. P., no 232.739 Fdl., t. 10, p. 659.

n'est pas, comme toutes les autres acidylaminoanthraquinones commerciales, un dérivé de l'α-aminoanthraquinone, mais l'urée symétrique de l'anthraquinone substituée en β. Ensuite, toutes les autres anthraquinonyl-urées préconisées comme matières colorantes, sont des représentants renfermant au moins une fois le radical β-anthraquinonyle.

Exemple : le brun hélindone 3GN = β-$C^{14}H^7O^2$-NH-CO-NH$C^{14}H^6O^2$NH-CO-NH-β-$C^{14}H^7O^2$.

L'application pratique des urées anthraquinoniques semble donc écarter les α.α'-dianthraquinonyl-urées et les urées mixtes « monoanthraquinonyl » où ce seul radical anthraquinonyle est fixé en position α.

Ces constatations sont d'autant plus remarquables que, — fait constaté par ailleurs et confirmé, spécialement, dans la série des benzoylaminoanthraquinones, — le maximum d'intensité de coloration revient aux isomères qui dérivent de l'aminoanthraquinone substituée en α.

Aussi, comme il est dit plus haut, toutes les acidylaminoanthraquinones de la famille des colorants Algol, sont des α-acidylaminoanthraquinones.

Cette différence entre les colorants Algol et les urées anthraquinoniques (où se recrutent quelques colorants hélindone) nous a incités à étudier ces dernières.

Les anthraquinonylurées ont déjà fait l'objet de nombreuses études, mais la presque totalité des résultats obtenus ne se trouvent relatés que dans la littérature de brevets (1). Nous apprenons ainsi que le prototype des anthraquinonylurées employées industriellement, le jaune hélindone 3GN, qui répond à la β.β' (2.2') dianthraquinonylurée symétrique est préparée (2) par l'action du phosgène gazeux, à 170°, sur la β-aminoanthraquinone dissoute ou suspendue dans un solvant indifférent. Ce mode d'obtention ne peut être appliqué à l'α-(1)-aminoanthraquinone, sans la présence d'un agent basique, fixant l'acide chlorhydrique formé dans la réaction.

Si au lieu d'opérer à 170°, l'on fait réagir (3) le phosgène à plus basse température, entre 40-120°, ou à froid, on obtient tout d'abord le chlorure de l'acide β-anthraquinonyl-carbamique :

(1) De Barry-Barnett, *Anthracene and Anthraquinone*, 1921, p. 219. Éditeur, Baillière Tindall and Cox, London.

(2) Brevet alld 232.739 Fdl., t. **10**, p. 659. Farbwerke Hoechst.

(3) Brevet alld 241.822 Fdl., t. **10**, p. 656. Farbwerke Hoechst.

β-$C^{14}H^7O^2$-$N<^{H}_{CO-Cl}$, terme intermédiaire dans la formation de la $\beta.\beta'$-dianthraquinonylurée mentionnée.

Ce chlorure, tel quel (1) ou transformé par un traitement à chaud, dans un milieu indifférent, comme le nitrobenzène, en isocyanate (2), forme avec une molécule d'aminoanthraquinone également l'urée (3).

Au lieu d'employer le chlorure ou l'isocyanate, on peut aussi se servir des anthraquinonyluréthanes (4). Leur action sur des amines (5) constitue un mode d'obtention bien général pour les urées. Il est d'ailleurs susceptible d'être varié en ce sens que l'on réunit en une seule opération et la formation de l'uréthane et celle de l'urée. On fait réagir 1 mol. de chloroformiate d'éthyle sur 2 mol. d'aminoanthraquinone (6).

Tous ces procédés donnent de bons résultats. Nous y reviendrons plus loin et dans la partie expérimentale.

Par contre, la préparation des anthraquinonylurées, par l'action de l'urée elle-même (7), sur 2 mol. d'aminoanthraquinone avec élimination de 2 mol. d'NH^3, semble présenter des difficultés.

En facilitant l'élimination de l'NH^3 par la présence d'ac. acétique glacial, Sonn (8) ne réussit d'ailleurs à séparer en quantité prédominante, dans le cas de la β-aminoanthraquinone, que la monoanthraquinonylurée.

Il resterait enfin à mentionner une dernière méthode brevetée (9) qui consiste à transformer tout d'abord, par les moyens habituels, par exemple du phosgène, les acides aminobenzoylbenzoïques en urées. La cyclisation de ces acides benzoylbenzoïques en anthraquinones est réalisée par de l'acide sulfurique 100 0/0, en opérant à des températures aussi basses que possible, au maximum à 90°.

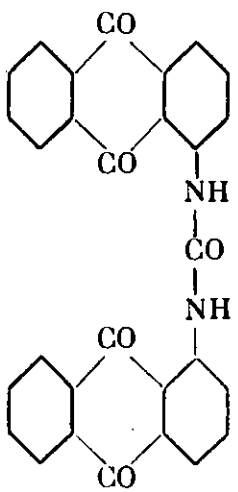
Nous avons préparé les urées de notre étude, d'après les premiers procédés indiqués plus haut.

La préparation de la $\beta.\beta'$-dianthraquinonylurée symétrique (le jaune hélindone 3GN) réussit aisément, que l'on traite l'amino-

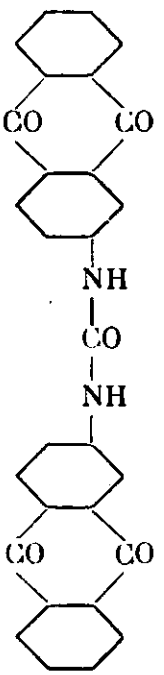
(1) Brevet alld 236.375 Fdl., t. **10**, p. 662. Farbwerke Hoechst.
(2) Brevet alld 224.490 Fdl., t. **10**, p. 658. Farbwerke Hoechst.
(3) Brevet alld 231.853 Fdl., t. **10**, p. 661. Farbwerke Hoechst.
(4) Voir le chapitre précédent.
(5) Brevet alld 236.375, *loc. cit.*, 236.978, 236.979, 236.980, 236.981, 236.982, 236.983, 236.984, 238.550-53, 242.291-92 Fdl., t. **10**, p. 664-674.
(6) Brevet alld 242.292 Fdl., t. **10**, p. 674. Farbwerke Hoechst.
(7) Brevet alld 233.551, 238.552, 238.553 Fdl., t. **10**, p. 671-672.
(8) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2439.
(9) Brevet alld 281.010 (Fdl., t. **12**, p. 448) de la A. G. F A.

anthraquinone avec le phosgène gazeux directement, avec le chlorure de l'acide anthraquinonylcarbamique ou avec l'uréthane. Pour les α.α'-dianthraquinonylurées symétriques, en général, la méthode directe avec phosgène offre l'avantage de donner des produits de réaction uniformes. Les α.β'-dianthraquinonylurées symétriques, ainsi que les β-monoanthraquinonylurées s'obtiennent facilement par l'action du chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique sur les amines correspondantes. Toutes ces urées sont des produits magnifiquement cristallisés et complètement insolubles.

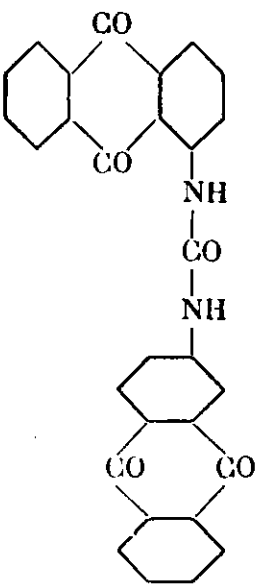
Nous avons comparé tout d'abord les trois dianthraquinonylurées symétriques théoriquement possibles : l'α.α', la β.β' et l'α.β'.



αα'



ββ'



αβ'

Pour juger de leur coloration, nous les précipitons avec de l'eau, de leur dissolution rouge dans l'acide sullurique 96 0/0 :

L'α.α'-dianthraquinonylurée sym. est orangée ;

La β.β'-dianthraquinonylurée sym. est jaune franc ;

L'α.β'-dianthraquinonylurée sym. prend place entre les deux premières, en se rapprochant cependant considérablement du dérivé β.β'.

Au point de vue de leur coloration, elles sont donc en concordance parfaite avec les autres acidylaminoanthraquinones. Nous constatons toutefois cette particularité que l'influence auxochromique du substituant acidylamino des urées se manifeste déjà d'une manière intense en position α. Elle y est, il est vrai, norma-

lement, nettement inférieure à celle qui se manifeste en position α.

Si la gradation de la coloration de ces urées est parfaitement conforme avec celle des acidylaminoanthraquinones de la famille des colorants Algol, comment expliquer le fait et l'anomalie de l'emploi industriel limité à une seule de ces urées et à celle qui est la moins fortement colorée?

L'étude de leurs propriétés tinctoriales répond à cette question.

L'application industrielle de ces urées, complètement insolubles dans l'eau, est basée, comme pour les uréthanes, sur les principes de la teinture aux colorants à cuve.

Il s'agit de les transformer temporairement, par une réduction alcaline, en produits solubles dans l'eau. Alors que les conditions habituelles de cette réduction, au moyen d'hydrosulfite de soude et de soude caustique, à une température de 30-40°, sont très bien supportées par les deux dianthraquinonylurées β.β et α.β', ces conditions provoquent très rapidement *une scission hydrolytique de la dianthraquinonylurée* α.α'.

Les deux urées β.β' et α.β' forment une cuve rouge-sang, et elles y donnent sur coton des teintures jaunes solides. Ces cuves peuvent, du reste, être chauffées impunément à des températures d'au moins 70-80°. L'urée α.α' se dissout également, au moment du cuvage, avec une coloration rouge, mais la teinture sur coton ne présente qu'une nuance insignifiante, provenant de la fixation d'une trace d'α-aminoanthraquinone.

L'urée α.α' ne manifeste cette sensibilité vis-à-vis des alcalis qu'après réduction. Telle quelle, elle partage approximativement la stabilité de ses deux isomères et forme comme ceux-ci, à l'état de fine division, des sels alcalins brun-violet.

En prenant quelques précautions, on arrive cependant à éviter la décomposition de l'urée α.α' réduite, et à la teindre sur le coton.

Il est essentiel de ne pas dépasser la température de 18-20° lors de la formation de la cuve et lors de la teinture; il est, en outre, prudent de n'employer que juste la quantité de soude caustique nécessaire pour former le sel sodique du dérivé réduit. On obtient ainsi à la teinture sur le coton une très belle nuance orangée correspondant exactement au précipité de l'urée inaltérée, séparée, par l'eau, de sa dissolution dans l'acide sulfurique. La dissolution du coloraut dans la cuve étant imparfaite, ces conditions de teinture sont pratiquement inutilisables, et l'urée α.α', quoique plus fortement colorée que ses deux isomères, est évidemment sans intérêt industriel.

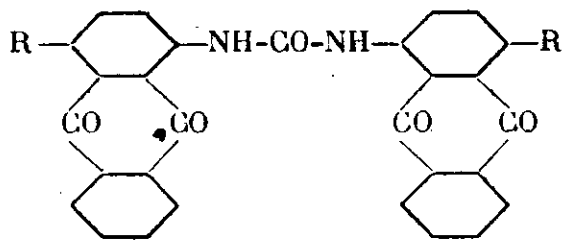
Nous avons étudié ensuite l'influence exercée par des substi-

tuants auxochromes, introduits dans cette α.α'-dianthraquinonylurée.

Nous avons pu confirmer que l'influence sur la coloration est considérable quand ces substituants sont introduits en para par rapport au groupe « acidylamino-urée » (NH-CO-NH), et qu'elle dépend alors essentiellement de leur nature chimique. Ainsi deux groupes NH^2 font virer la nuance au violet, deux groupes OH au bleu, deux groupes OCH^3 au rouge brun, deux groupes benzoylamino $NH\text{-}COC^6H^5$ au rouge.

L'étude de l'influence de ces substituants sur les propriétés tinctoriales nous a réservé la surprise de résultats fort remarquables.

En donnant naissance à des urées de la composition suivante :

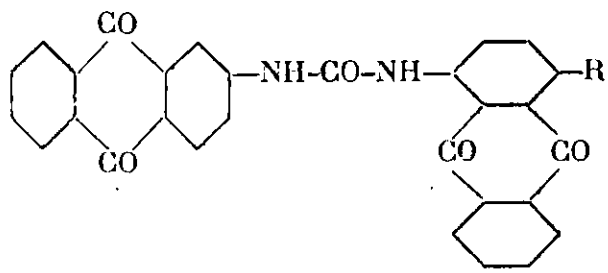


les substituants R suppriment la sensibilité à la réduction des α.α'-urées.

Ces α.α'-dianthraquinonylurées substituées, supportent parfaitement les conditions habituelles de la teinture des colorants à cuve.

Elles donnent des nuances qui correspondent (les dérivés nitrés exceptés) exactement aux colorations des produits séparés par précipitation de leur dissolution dans l'acide sulfurique concentré, avec de l'eau.

Nous avons également étudié l'influence des substituants auxochromes introduits dans l'α.β'-dianthraquinonylurée. Nous nous sommes limités aux groupes OH, OCH^3 et $NH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ fixés dans le radical α-anthraquinonyle en para par rapport au reste -NH-CO-NH. Les colorants correspondent au schéma suivant :



et teignent normalement le coton en donnant des nuances

rouge-brique pour OH, orangé pour OCH^3 et brun-rouge pour $-NH-CO-C^6H^5$.

Vu la différence qui existe dans les propriétés des α- et β-anthraquinonyluréthanes et urées, il nous a paru intéressant de comparer également et tout d'abord les deux chlorures des acides anthraquinonylcarbamiques.

A. — *Chlorures des acides anthraquinonylcarbamiques.*

Nous les préparons (1) à une température ne dépassant pas 40-50° par l'action du phosgène sur l'α- ou β-aminoanthraquinone en suspension dans le nitrobenzène. La formation simultanée de chlorhydrate des aminoanthraquinones n'entrave pas leur transformation intégrale en dérivés carbamiques. Ces chlorhydrates réagissent également avec le phosgène.

Pour *le chlorure de l'acide α-anthraquinonylcarbamique*, nous introduisons dans une suspension de 22gr,3 d'α-aminoanthraquinone dans 200 gr. de nitrobenzène sec, pendant 2 heures, un courant de phosgène sec. La couleur rouge du liquide passe bientôt au brun. Un produit solide et jaune se sépare. On le filtre à la trompe, on le lave rapidement avec du CCl^4 et le sèche dans le vide. Il s'altère quand on l'abandonne à l'air humide.

Rendement 27gr,2 = 95 0/0 de la théorie.

Nous l'avons purifié en le lavant encore par agitation de la suspension dans le CCl^4, en filtrant et lavant avec du benzène et en séchant dans le vide. Ce chlorure brunit et se décompose à 120°. L'acide sulfurique 96 0/0 donne tout d'abord une solution rouge qui se décolore rapidement. En la diluant avec de l'eau elle abandonne des flocons rouges, fusibles à 243° et répondant à l'α-aminoanthraquinone.

La soude caustique diluée et la pyridine aqueuse hydrolysent également ce chlorure et forment de l'α-aminoanthraquinone.

Cette instabilité est caractéristique pour le dérivé α; l'isomère β est bien plus stable.

Analyse. — Subst., 0gr,354; volume dN, 14.8; T, 22°; P., 746 mm.; soit N 0/0, 4.75. — Calculé pour $C^{15}H^8O^3NCl$, N 0/0, 4.91.

(Carius) (D) Subst., 0gr,2236; AgCl, 0gr,1126; soit Cl 0/0, 12.45. — Calculé pour $C^{15}H^8O^3NCl$, Cl 0/0,12.43.

La préparation de *l'isomère* β a lieu dans les mêmes condi-

1) Brevet alld 241.882, *loc. cit.*

tions (1) en employant de la β-aminoanthraquinone. On introduit du phosgène jusqu'à disparition complète de l'aminoanthraquinone. Cela peut être établi sur une tâte que l'on fait agir sur de l'aniline. Dès que la phénylanthraquinonylurée qui en résulte, est exempte d'aminoanthraquinone inaltérée, elle teint le coton, à la cuve, et donne un jaune franc qui sert de critérium très net.

On filtre alors le produit de réaction; on le lave et le sèche dans le vide. Le rendement est presque théorique. Le produit sec est gris, à l'air il jaunit assez rapidement. Chauffé, il brunit à 230°.

La purification pour l'analyse a eu lieu comme pour l'isomère α.

Analyse. — Subst., 0gr,295; vol. d'azote, 12cc,6; T, 24°; P., 750 mm.; soit N 0/0, 4.84. — Calculé pour $C^{15}H^{8}O^{2}NCl$: N 0/0, 4.91.

(Carius). (D) Subst., 0gr,2442; AgCl, 0gr,1218; soit Cl 0/0, 12.34. — Calculé pour $C^{15}H^{8}O^{2}NCl$: Cl 0/0, 12.43.

Le produit est insoluble dans l'eau. Il est très peu soluble dans l'alcool, dans l'éther, un peu plus dans le toluène à chaud. En milieu toluénique, l'ébullition prolongée donne naissance à un dégagement de gaz chlorhydrique et au β-anthraquinonylisocyanate (2).

La dissolution sulfurique 96 0/0 est orangé-rouge. En la diluant avec de l'eau, elle abandonne des flocons jaune-orangé.

L'atome de chlore du dérivé β est également très mobile, mais le composé est cependant bien plus stable que son isomère α. Avec l'eau froide il jaunit, à chaud il devient orangé, de même avec le carbonate de soude.

La soude caustique diluée (5 0/0) donne à 50-60° une dissolution jaune qui précipite, par salage, un corps jaune. Filtré, lavé à l'alcool et à l'eau, ce corps constitue, après séchage, une poudre faiblement colorée en jaune. Etant pour ainsi dire insoluble dans l'eau, sa suspension y donne avec l'acide acétique un dégagement de gaz carbonique. L'ac. sulfurique y provoque également une effervescence de CO^2. L'insolubilité dans les solvants organiques qui dissolvent à chaud facilement les aminoanthraquinones, puis les réactions et l'analyse élémentaire du Na démontrent qu'il s'agit du *sel sodique de l'acide β-anthraquinonylcarbamique.* Cet acide, mis en liberté, se décompose spontanément.

Analyse. — Subst., 0gr,0327; Na^2SO^4, 0gr,0156; soit Na 0/0, 8.05. — Calculé pour $C^{15}H^{8}O^{4}N.Na$: Na 0/0, 7.96.

(1) Brevet alld 241.882, *loc. cit.*

(2) Brevet alld. 224.490, *loc. cit.*

B. — *Les dianthraquinonylurées sym.*

La β.β'-(*2.2'*)-*dianthraquinonylurée* (jaune hélindone 3GN) (1). — On introduit dans la suspension de 45 gr. de β-aminoanthraquinone et de 400 gr. de nitrobenzène bien sec, à 170-180° et en agitant énergiquement, un courant modéré de phosgène, préalablement séché par de l'acide sulfurique. La solution d'abord rouge, s'éclaircit bientôt et dégage du gaz chlorhydrique. Dès que ce dégagement a cessé (après 1 heure environ) et que le produit de réaction témoigne d'un excès de phosgène, par une augmentation de poids de 15 gr., on interrompt l'opération. On chasse le phosgène, en excès, par un courant d'air à travers le produit de réaction, qui renferme une substance cristalline. Celle-ci est filtrée à chaud. Le filtrat renferme alors toute l'aminoanthraquinone inaltérée. Les cristaux filtrés sont lavés à l'alcool chaud et à l'éther pour enlever le nitrobenzène adhérent. On obtient avec un rendement de 75 0/0 (35 gr.) l'urée. Elle forme des paillettes jaune d'or.

Par concentration du filtrat et par cristallisation, on retire encore 1 gr. d'urée à côté de 3 gr. de β-aminoanthraquinone inaltérée. Celle-ci est séparée à la faveur de sa solubilité dans le toluène bouillant.

L'urée obtenue est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le CCl^4 et les autres solvants habituels, même à chaud. Elle se dissout peu dans l'anisol, dans le nitrobenzène, ainsi que dans la pyridine à chaud. Pour l'analyse nous l'avons recristallisée du nitrobenzène. Elle peut être chauffée au delà de 360° sans fondre; à cette température, elle sublime en donnant un composé jaune qui se dissout comme le produit initial en rouge dans l'ac. sulfurique 96 0/0. L'eau l'en précipite à l'état de flocons jaune-clair.

L'urée cristalline, en nature, n'entre pas en conflit avec la soude caustique. Cependant le colorant fixé sur coton, par teinture à la cuve et par réoxydation, donne avec la soude caustique à 35 0/0 un sel brun violet. Cette constatation avait amené Gebhardt (2) à en déduire l'existence de forces spéciales, — genre de valences résiduelles, — qui joueraient un rôle dans la fixation du colorant réoxydé sur la cellulose du coton. Nous avons déjà eu l'occasion, en collaboration avec M. Claudin (3), d'infirmer quelque peu cette hypothèse.

(1) Brevet alld. 232.739, *loc. cit.*
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1911, p. 625.
(3) Thèse de doctorat J. Claudin, 1921, Strasbourg.

L'urée en substance dissoute dans l'anisol donnait également avec la soude alcoolique le sel sodique violet.

A présent, nous démontrons nettement l'insuffisance de l'argumentation avancée par Gebhardt. Nous constatons que l'urée donne toujours avec la soude caustique aqueuse et même diluée (de 3,35 0/0 à 35 0/0) le sel sodique brun violet, à la condition d'employer pour exécuter cette réaction, l'urée sous forme finement divisée telle qu'on la précipite de sa solution sulfurique 96 0/0, par l'eau. Il en résulte que la coloration brun-violet produite par l'alcali et le colorant teint et fixé sur la cellulose est simplement due à son état de fine division.

L'identification de l'urée en question a été réalisée par la saponification. On chauffe la solution sulfurique (90 0/0) pendant 1 heure à 150°. Il y a dégagement d'acide carbonique et on sépare, après dilution, une substance orangée qui recristallisée, est de la β-aminoanthraquinone fusible à 301°.

La lusion alcaline oxydante hydrolyse également tout d'abord l'urée, et donne ensuite naissance à de l'indanthrène que l'on reconnaît par les propriétés tinctoriales.

Analyses. — (D) Subst., 0gr,1662; volume d'azote, 8cc,9; T, 21°; P., 734 mm.; soit N 0/0, 6.00. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: N 0/0, 5,93. — Subst., 0gr,2364; CO^2, 0gr,638; H^2O, 0gr,0698; soit C 0/0, 73.60; H 0/0, 3.28. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: C 0/0, 73.73; H 0/0, 3.29.

Le spectre d'absorption de la dissolution sulfurique 96 0/0 $\left(\text{concentration : } \frac{\text{mol. mgr.}}{30.000 \text{ cc.}}\right)$ présente dans l'ultraviolet deux maxima d'absorption à $\lambda = 2700$ et 4100 Å et un minimum à $\lambda = 3700$ Å.

Nous avons préparé cette même dianthraquinonylurée en partant soit de la β-anthraquinonyluréthane (1), soit du chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique (2) et de la β-aminoanthraquinone. On dissout 2gr,85 du chlorure ou 2gr,95 de l'uréthane dans 30 cc. de nitrobenzène et ajoute la dissolution de 2gr,23 de β-aminoanthraquinone dans 20 cc. de nitrobenzène. On chauffe pendant 12 heures au reflux. En filtrant après refroidissement à 50° le produit de réaction qui a cristallisé, de petites quantités de matières premières restées inaltérées passent intégralement dans les eaux-mères.

(1) Voir thèse J. Bernhardt, Strasbourg, 1922.
(2) Brevet alld 236.375, *loc. cit.*

Le produit cristallisé est identique avec celui obtenu par la voie indiquée plus haut.

L'α.α'-(1.1')-dianthraquinonylurée. — Elle est obtenue d'après la même méthode que l'isomère β.β'. On fait réagir à 180° du phosgène, en excès, sur l'α-aminoanthraquinone suspendue dans du nitrobenzène, cependant avec la précaution d'opérer en présence d'un agent basique (acétate de soude anhydre) en quantité suffisante, pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. Cette précaution s'impose, vu la grande sensibilité de l'urée α.α' vis-à-vis des agents hydrolysants acides. Le rendement est de 72 0/0 de la théorie.

Le produit brut se présente sous forme de cristaux jaunes très semblables à ceux de l'urée β.β'. Le produit est fusible entre 340 et 350°; il y a alors également, une sublimation; mais le sublimé qui est rouge, constitue de l'α-aminoanthraquinone. La sublimation est donc accompagnée d'une décomposition de l'urée qui la distingue de son isomère.

La dissolution sulfurique 96 0/0 est rouge, par dilution on en précipite des flocons orangés représentant la véritable coloration du produit. L'urée β.β' précipitée dans les mêmes conditions n'est que jaune clair.

La dissolution sulfurique 96 0/0 de l'urée α.α', abandonnée à température ordinaire, subit une hydrolyse complète, déjà après 12 h. En diluant alors cette dissolution, le précipité séparé et recristallisé représente de l'α-aminoanthraquinone (P. F. 243°).

La soude caustique ne réagit que sur l'urée précipitée à l'état finement divisé, et forme, comme dans le cas de l'isomère, un sel sodique violet. La fusion alcaline donne de l'indanthrène. Le spectre d'absorption établi dans les mêmes circonstances comme pour l'urée ββ' présente dans l'ultraviolet un seul maximum dans la région $\lambda = 2650$ Å.

Analyse. — Subst., 0gr,418; volume d'azote 21cc,8; T, 21°; P., 731 mm.; soit N 0/0, 5.85. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: N 0/0, 5.93. — Subst., 0gr,2837; CO^2, 0gr,7642; H^2O, 0gr,0865; soit C 0/0, 73.46; H 0/0, 3.38. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: C 0/0, 73.73; H 0/0, 3.39.

Les expériences faites pour obtenir l'urée α.α' avec l'α-aminoanthraquinone et l'uréthane ou le chlorure de l'acide α-anthraquinonylcarbamique, en milieu de nitrobenzène ou de naphtaline fondue, ont donné des résultats négatifs.

L'α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurée. — Afin d'aboutir à un produit de réaction uniforme représentant l'urée α.β', nous employons du chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique, préalablement

séparé, que nous faisons réagir sur l'α-aminoanthraquinone. L'inverse : α-chlorure carbamique sur β-aminoanthraquinone, qui théoriquement devrait donner le même résultat mène seulement à un mélange d'α- et β-aminoanthraquinone.

Il est curieux de constater le même échec avec l'α-anthraquinonyluréthane appliquée sur la β-amino, en milieu de naphtaline fondue, alors que la β-uréthane plus l'α-amino réagissent très normalement quand on les chauffe dans ce même milieu 6 h. à 210°. Le rendement ne dépassait, il est vrai, pas 40 0/0 de la théorie.

L'emploi du phosgène, agissant directement sur un mélange des deux aminoanthraquinones, risque évidemment de donner un mélange des différentes urées.

Nous mélangeons (1) $2^{gr},230$ d'α-aminoanthraquinone avec $2^{gr},850$ de β-chlorure carbamique dans 50 cc. de nitrobenzène. On chauffe, en agitant bien, pendant 2 h. au reflux. Le dégagement de gaz chlorhydrique dure environ 3/4 d'h. On laisse refroidir, filtre, lave à l'alcool et à l'éther. Le produit brut fusible à 320° est purifié par recristallisations dans le nitrobenzène. Rendement 60 0/0. Il fond alors au-dessus de 360° et sublime. Le sublimé est jaune. Cette urée est, à l'encontre de l'α.α', et comme la β.β', stable à la sublimation.

La solubilité dans les solvants organiques est conforme à celle des deux autres isomères. Il n'y a que l'anisol, le nitrobenzène et la pyridine qui en dissolvent des quantités appréciables.

La solution sulfurique est rouge-orangé et stable. Un échantillon de cette solution, conservé trois semaines, avait gardé sa couleur initiale et abandonne, comme au début, par dilution avec de l'eau, des flocons jaunes légèrement brunâtres, représentant la couleur de l'urée α.β'.

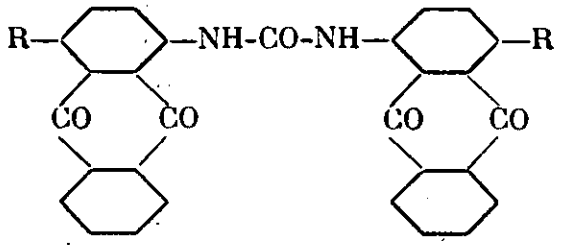
En la chauffant pendant quelque temps à 150° avec de l'acide sulfurique 90 0/0, on provoque une saponification qui permet, après dilution, de retirer les deux aminoanthraquinones. On peut les séparer par cristallisation fractionnée de la pyridine aqueuse : 5 gr. d'urée α.β' donnent ainsi $2^{gr},1$ d'α- et $1^{gr},9$ de β-aminoanthraquinone.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (voir les circonstances indiquées pour l'urée β.β') présente un seul maximum dans la région de $\lambda = 2600$ Å.

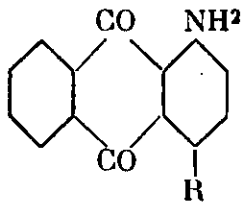
Analyse. — (D) Subst., $0^{gr},2132$; volume d'azote, $11^{cc},4$; T, 16° ; P., 735 mm. ; soit N 0/0, 6.11. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: N 0/0, 5.93.

(1) Brevet alld 236.375, *loc. cit.*

C. — *Les α.α'-(1.1')-dianthraquinonylurées substituées en (p.p'.)-4.4'. par R.*



Le mode d'obtention le plus avantageux comporte l'action du phosgène sur les α-(1)-aminoanthraquinones substituées en 4.(*p*) :



La 4.4'-dinitro-11'-dianthraquinonylurée est obtenue ainsi avec un rendement de 73 0/0. On introduit à une température de 170-180°, dans l'intervalle d'1 h., environ 15 gr. de phosgène sec, dans une dissolution de 26gr,8 de 1.4-nitroaminoanthraquinone et 150 gr. de nitrobenzèae additionnée de 25 gr. d'acétate de soude anhydre. Le produit de réaction est refroidi à 100°, filtré à cette température et lavé, tout d'abord, à l'alcool ou au benzène pour enlever le phosgène et le nitrobenzène, puis à l'eau pour évacuer les sels minéraux. Il en résulte un produit cristallisé et jaune-foncé, dont le P. F. est supérieur à 360° et qui sublime. Ce produit a été purifié par recristallisation dans la pyridine. Il est insoluble ou très peu soluble dans la plupart des solvants habituels. La solution dans l'acide sulfurique fumant est rouge-orangé et le produit amorphe que l'on en précipite par l'eau est jaune foncé. L'hydrosulfite de soude et la soude caustique donnent une cuve rouge qui teint le coton en violet. Cette coloration correspond à celle de l'α.α'-dianthraquinonylurée aminée. Contrairement à l'α.α'-dianthraquinonylurée non substituée le dérivé dinitré en *pp'* est absolument stable à la réduction. Il la supporte parfaitement sans subir aucune hydrolyse.

Nous constaterons que tous les dérivés substitués en *pp'*, par rapport au pont -NH-CO-NH-, ont cette même particularité.

Analyse. — (D) Subst., 0gr,2456 ; volume d'azote, 21cc,2 ; T, 22° ; P., 744 mm. ; soit N 0/0, 9.79. — Calculé pour $C^{29}H^{14}O^{6}N^{4}$: N 0/0, 9.96.

La 4.4'-dioxy-1.1'-dianthraquinonylurée. — On opère comme pour le composé précité. En partant de 24 gr. de 4-oxy-1-aminoanthraquinone, nous avons eu un rendement, en produit pur, de 55 0/0 de la théorie. Le produit brut est noirâtre et fond à 260°. Par deux recristallisations dans la pyridine, on le sépare à l'état de pureté. Il constitue alors des cristaux violet-noir qui ne sont plus fusibles au-dessous de 360°. La dissolution de ce dérivé dihydroxylé dans l'acide sulfurique 96 0/0 est verte. L'eau en précipite des flocons bleus.

Dans ce mode de préparation, le groupe OH (1) n'est pas affecté par le phosgène.

L'urée réagit déjà à froid avec de la soude caustique aquense additionnée d'une trace d'alcool, et donne un sel bleu.

La cuve alcaline est brune. Le coton s'y teint et est coloré, après oxydation, dans la nuance des flocons amorphes précipités de la solution sulfurique.

Analyse. — Subst., 0gr,3586; volume d'azote, 16cc,6; T, 19°; P., 744 mm.; soit N 0/0, 5.29. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^7N^2$: N 0/0, 5.55.

La 4.4'-diméthoxy-1.1'-dianthraquinonylurée. — Nous avons obtenu cette urée par l'action du phosgène, en excès, à 170-180°, en présence d'acétate de soude anhydre, sur 20 gr. de 4-méthoxy-1-aminoanthraquinone en solution nitrobenzénique. Celle-ci primitivement rouge violacé vire bientôt au brun. L'opération dure environ 1 h.; on filtre le liquide ramené à une température de 40-50° et recueille sur le filtre une masse noire huileuse, mélangée de sels minéraux. En la suspendant dans l'alcool chaud, le produit est débarrassé du nitrobenzène et il devient pulvérulent. On le filtre et élimine les sels minéraux par un lavage à l'eau chaude. On rince à l'alcool.

La solubilité dans les solvants habituels est nulle ou presque nulle. Pour la purification, on recristallise de la pyridine. Le composé constitue alors une poudre cristalline brune d'un P. F. supérieur à 350°. A environ 320° elle sublime. Rendement du produit purifié 48 0/0.

La solution sulfurique 96 0/0 est rouge-brun. L'eau en sépare des flocons bruns. La cuve est brune, le coton s'y teint en rouge-brun. Cette urée résiste, par conséquent, à la réduction alcaline. Elle ne donne pas de sel avec de la soude caustique aqueuse à froid.

Analyse. — Subst., 0gr,2345; volume d'azote, 10cc,6; T, 19°; P., 749 mm; soit N 0/0, 5.20. — Calculé pour $C^{31}H^{20}O^7N^2$: N 0/0, 5.26.

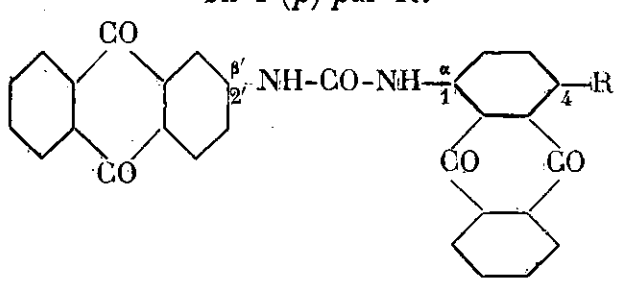
(1) V. l'uréthane correspondante.

La 4.4'-dibenzoylamino-1.1'-dianthraquinonylurée. — En opérant comme précédemment avec le phosgène sur la 4-amino-1-benzoylaminoanthraquinone, on aboutit à un produit brut qui, séparé du nitrobenzène et des sels minéraux, est une poudre cristalline violette. Très peu soluble dans la pyridine, on peut aisément en séparer le produit aminé de départ. Par deux recristallisations, le produit est purifié, il forme alors des cristaux rouges d'un P. F. supérieur à 350°.

La dissolution sulfurique 96 0/0 est verte avec un reflet rouge. L'eau y précipite la substance initiale à l'état de flocons rouges, alors que la matière première (l'amine) est une base violette. La solution sulfurique, chauffée un certain temps, décèle de l'acide benzoïque perceptible à l'odeur. La cuve à l'hydrosulfite plus alcali est rouge-violet. Le coton s'y teint en rouge. Là encore le substituant en position *p.p'* confère à la molécule de l'urée de la stabilité pendant la réduction alcaline.

Analyse. — Subst., 0gr,3476; volume d'azote, 24cc,0; T, 20°; P., 750 mm.; soit N 0/0, 7.94. — Calculé pour $C^{43}H^{26}O^7N^4$: N 0/0, 7.89. — Subst., 0gr,2297; CO^2, 0gr,612; H^2O, 0gr,087; soit C 0/0, 72.72; H 0/0, 4.24. — Calculé pour $C^{43}H^{26}O^7N^4$: C 0/0, 72.67; H 0/0, 3.65.

D. — *Les α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurées substituées en 4 (p) par R.*



Par l'étude comparative des trois dianthraquinonylurées symétriques et isomères, nous avons pu constater la stabilité de l'urée α.β' qui supporte aussi bien que l'urée β.β', sans être hydrolysée, la cuve alcaline et qui y teint le coton en un jaune très solide.

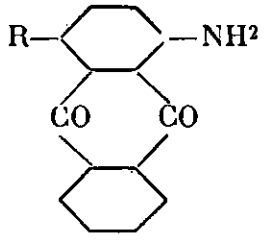
Cette particularité nous a amenés à préparer des dérivés substitués de l'urée α.β', afin d'établir si ces derniers jouissent de la même stabilité que la substance mère, et s'ils peuvent également être utilisés pratiquement pour la teinture.

Ayant d'autre part établi que l'urée mère α.β' (1) ne s'obtient avantageusement que par l'action du chlorure de l'acide β-anthra-

(1) Voir plus haut.

quinonylcarbamique sur l'α-aminoanthraquinone, nous avons limité la préparation de ces α.β'-urées substituées, à celles qui portent le substituant dans l'α-amino-anthraquinone en para du groupe aminogène.

Il s'agit donc de composés obtenus avec :



où $R = NO^2$, OH, OCH^3, $NH.CO.C^6H^5$. Ces urées substituées jouissent, à la réduction alcaline, de la stabilité que possède l'urée-mère et elles sont de véritables colorants à cuve pour le coton.

Toutes les expériences entreprises dans le but d'obtenir des urées par l'action du chlorure de l'acide α-carbamique sur des β-aminoanthraquinones ou sur d'autres amines ont échoué. Ne pouvant également pas transformer ce chlorure de l'α-carbamique (1) en isocyanate, il n'est pas exclu que le chlorure du β-carbamique ne donne des urées que grâce à une transformation préalable, dans une première phase, en isocyanate :

$$\beta\text{-}C^{14}H^7O^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl \rightarrow \beta\text{-}C^{14}H^7O^2\text{-}N{=}C{=}O + HCl$$

L'urée ne prendrait naissance que dans une deuxième phase :

$$\beta\text{-}C^{14}H^7O^2\text{-}N{=}C{=}O + H\text{-}N\begin{cases}R'\\H\end{cases} = \beta\text{-}C^{14}H^7O^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N\begin{cases}R'\\H\end{cases}$$

La 4-(p)-nitro-α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurée. — $2^{gr},85$ de chlorure de l'acide β-carbamique et $2^{gr},68$ de 4-nitro-1-aminoanthraquinone sont dissous dans 50 cc. de nitrobenzène et chauffés au reflux et agités pendant environ 1 h. 1/2. On laisse refroidir à 50°. Le produit qui a cristallisé est filtré, lavé à l'alcool et recristallisé deux fois de la pyridine. Il constitue alors des cristaux jaunes, solubles dans la pyridine, le nitrobenzène, très peu dans l'anisol, insolubles dans les solvants organiques habituels. Le P. F. est au-dessus de 350°.

(1) Brevet alld 224.490, *loc. cit.*

La solution sulfurique 96 0/0 est rouge-orangé. L'eau en précipite des flocons orangés. L'alcoolate de soude forme un sel rouge. La cuve à l'hydrosulfite est brune, le coton s'y teint en une nuance jaune. Cette nuance nous parait anormale quand on la compare à celles du dérivé dinitré de l'urée α.α' et de l'aminobenzoylamino-anthraquinone correspondante.

Analyse. — (D) Subst., 0gr,2514 ; volume d'azote, 17cc,9 ; T, 18° ; P., 733 mm. ; soit N 0/0, 8.06. — (D) Subst., 0gr,2212 ; volume d'azote, 16cc,1 ; T, 17° ; P., 736 mm. ; soit N 0/0, 8.30. — Calculé pour $C^{29}H^{15}N^3O^7$: N 0/0, 8.12.

La 4-(p)-oxy-α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurée. — Nous l'avons préparée, d'après la même méthode, en employant 2gr,4 de 4-oxy-1-aminoanthraquinone. Après purification par recristallisation de la pyridine qui dissout ce composé en rouge, on obtient des cristaux rouge-brun. L'alcoolate de soude donne déjà à froid un sel bleu. Le P. F. est supérieur à 350°.

La dissolution sulfurique 96 0/0 est rouge foncé. L'addition d'eau y précipite des flocons rouge-brique. La cuve est rouge et elle teint le coton en rouge-brique.

Analyse. — Subst., 0gr,2893 ; volume d'azote, 14cc,6 ; T, 19° ; P., 746 mm. ; soit N 0/0, 5.79. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^6N^2$: N 0/0, 5.73.

La 4-(p)-méthoxy-α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurée. — On part de la 4-méthoxy-1-aminoanthraquinone et opère comme précédemment. On isole ainsi l'urée recherchée sous forme de poudre cristalline jaune-brun du P. F. 350°, soluble dans l'acide sulfurique avec coloration rouge et formant des flocons orangés, par dilution à l'eau. Avec l'alcoolate de soude pas de sel à froid, à chaud coloration brune.

La cuve est rouge-orangé et donne une nuance semblable sur coton.

Analyse. — Subst., 0gr,2647 ; volume d'azote, 12cc,8 ; T. 18° ; P., 744 mm. ; soit N 0/0, 5.55. — Calculé pour $C^{30}H^{18}N^2O^6$: N 0/0, 5.58.

La 4-(p)-benzoylamino-α.β'-(1.2')-dianthraquinonylurée. — On opère encore de la même façon, en partant de la 4-benzoyl-amino-1-amino-anthraquinone. On obtient, après recristallisation de la pyridine aqueuse, l'urée fusible au-dessus de 350°. Les solubilités sont sensiblement celles des exemples précités. L'acide sulfurique 96 0/0 la dissout avec une coloration rouge violacé ; reprécipitée par l'eau, l'urée est rouge brun. Avec l'alcoolate de soude elle forme un sel violet. La cuve est brune et teint le coton en brun rouge.

Les rendements pour les 4 urées décrites étaient toujours voisins de la théorie.

Analyse. — Subst., 0gr,2874; volume d'azote, 17cc,6; T, 20°; P., 750 mm.; soit N 0/0, 7.04. — Calculé pour $C^{36}H^{28}O^{6}N^{6}$: N 0/0, 7.10.

E. — *Les β-(2)-monoanthraquinonylurées.*

En suivant encore le même principe de préparation (1), nous avons étudié la β-monoanthraquinonylurée et une série d'aryl-β-monoanthraquinonylurées.

Elles sont toutes parfaitement stables et fournissent des colorants à cuve jaunes, dont le ton varie quelque peu avec la nature du groupe aryle introduit. Les cuves à l'hydrosulfite et alcali sont rouges.

Il est donc bien établi que la présence du radical β-anthraquinonyle confère, à toutes les anthraquinonylurées réduites, de la stabilité. Nous ne pouvons plus être surpris du fait signalé, au début de cette étude, que toutes les anthraquinonylurées envisagées industriellement, renferment au moins une fois le radical β-anthraquinonyle.

La β-(2)-monoanthraquinonylurée (2). — On fait agir l'NH^3 gazeux sec sur une suspension du chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique dans le toluène; il y a déjà à froid une réaction qui est accélérée par un chauffage à 100°. L'urée obtenue est jaune. On filtre, lave à l'alcool et à l'eau. Recristallisée de la pyridine, elle fond à 360°. Elle représente de petits cristaux jaunes, qui chauffés avec de la soude caustique de 40° Bé sont décomposés et dégagent de l'ammoniaque. Avec l'alcoolate de soude, coloration rouge.

Elle est peu soluble dans le toluène, le xylène, l'alcool, assez soluble dans le nitrobenzène et l'anisol, bien soluble dans la pyridine. La solution sulfurique est rouge, diluée par l'eau, elle abandonne des flocons jaunes.

Le rendement est pour ainsi dire théorique.

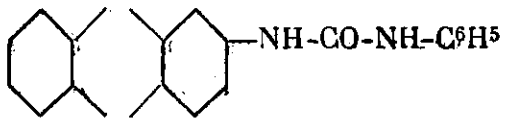
Analyse. — Subst., 0gr,2278; volume d'azote, 20cc,8; T, 21°; P., 753 mm.; soit N 0/0, 10.50. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 10.52.

Nous avons essayé d'appliquer cette même réaction au chlorure de l'acide α-anthraquinonyl-carbamique. L'action de l'ammoniaque

(1) Brevet alld 236.375, *loc. cit.*
(2) Brevet alld 236.978.

sur ce chlorure n'a donné qu'un produit rouge qui était de l'α-aminoanthraquinone, identifiée par son P. F. de 243° et son dérivé monoacétylé du P. F. 212°.

La phényl-β-(2)-monoanthraquinonylurée.

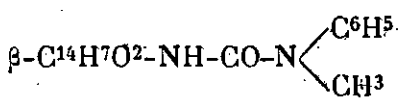


Nous avons préparé ce composé (1), en introduisant, dans un excès d'aniline, du chlorure β-carbamique et en chauffant au reflux pendant 1 heure. Au refroidissement, il cristallise un produit jaune que l'on filtre et lave à l'eau acidulée pour enlever l'aniline qui a servi de milieu de réaction.

Le produit ainsi obtenu est purifié par recristallisation du nitrobenzène; il est coloré en jaune, sa dissolution dans l'acide sulfurique est rouge et laisse déposer à la dilution des flocons jaunes. Avec l'alcoolate de soude, il donne des sels violets. Il est fusible à 300° mais se décompose déjà à 240-250°, avec mise en liberté d'aniline.

Analyse. — Subst., 0gr,250; volume d'azote, 18cc,2; T, 20°; P., 746 mm.; soit N 0/0, 8.32. — Calculé pour $C^{21}H^{14}O^3N^2$: N 0/0, 8.19.

La méthyl-phényl-β-(2)-monoanthraquinonylurée.



La synthèse de cette urée a permis de se rendre compte que le chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique réagit aussi avec des amines secondaires, comme la monométhylaniline. En ajoutant 1 gr. de cette amine à une suspension de 2gr,85 de chlorure dans 50 cc. de nitrobenzène et en chauffant on constate bientôt un départ de gaz chlorhydrique. Après avoir chauffé 1 heure, on laisse cristalliser, filtre et lave, comme auparavant, à l'eau acide et à l'alcool. On obtient ainsi un produit jaune qui accuse, après recristallisation du nitrobenzène, le P. F. 300°, et qui se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Précipité il est jaune, mais d'un ton plus foncé que le composé précédent non méthylé. Avec l'alcoolate de soude, il donne une coloration rouge.

(1) Brev. all. 236.375.

Analyse. — Subst., 0gr,250; volume d'azote, 18cc,0; T, 22°; P., 746 mm.; soit N 0/0, 8.18. — Calculé pour $C^{22}H^{16}O^2N^2$: N 0/0, 7.87.

La p-nitrophényl-β-(2)-monoanthraquinonylurée. — En faisant réagir une molécule de chlorure sur une molécule de paranitraniline en milieu de nitrobenzène, pendant 2 heures, on obtient un produit fondant, après recristallisation du nitrobenzène, à 360°. Jaune sous forme cristallisée, il est précipité avec la même couleur, par l'eau, de sa solution sulfurique rouge. Comme tous les produits étudiés dans cette série, il est très peu soluble dans les solvants habituels, mieux dans l'anisol, le nitrobenzène et la pyridine. Avec l'alcoolate de soude, il donne une coloration orangé-rouge.

Analyse. — Subst., 0gr,200; volume d'azote, 18cc,6; T, 22°; P., 750 mm.; soit N 0/0, 10.62. — Calculé pour $C^{21}H^{13}O^3N^3$: N 0/0, 10.85.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 126. — Sur l'essence d'Ocimum Viride Willd., de Grasse et de la Nouvelle-Calédonie. Caractérisation de l'α- et de γ-terpinène; par L. S. GLICHITCH.

(10.8.1923.)

On ne possédait que deux analyses de l'essence d'*Ocimum Viride* Willd., portant sur des échantillons obtenus en Afrique occidentale (Sierra-Leone).

E. Goulding et R. G. Pelly (1) indiquent pour une essence, obtenue par distillation à la vapeur avec un rendement de 3,5 0/00, les constantes suivantes : couleur jaune orangé, $d/15°$ 0,9115; $[\alpha]_D = +1°,30'$; soluble en toute proportion dans l'alcool à 90° et donnant par distillation sous pression ordinaire :

	D. 15°	Pouvoir rotatoire spécifique
165-180° 25 0/0.....	0,8614	+ 0°33'
180-200° 20 0/0.....	0,8804	+ 1°40'
200-220° 20 0/0.....	0,9164	+ 2°38'
220-235° 20 0/0.....	0,9548	+ 3°38'
235-250° 10 0/0.....	0,9565	+ 5°14'

Ils indiquent comme constituants : Thymol 32 0/0; alcools (en $C^{10}H^{18}O$) = 40 0/0; éthers (en acétate de linalyle) = 2 0/0, le

(1) *Proc. Chem. Soc.*, 1908, t. 24, p. 63.

reste étant constitué par un terpène ou mélange de terpènes à indice de réfraction fort, d'odeur citronnée, ayant pour constantes : $d/15°$ 0,8456 ; $\alpha_D = +0°10'$ P. E. 160-166°.

Schimmel et C° (1) indiquent les caractères suivants pour une essence envoyée par l'Imperial Institute de Londres.

Couleur brune : $d/15°$ 0,9338 ; $\alpha_D = \pm 0°$; n_D 20° = 1,50418 ; thymol = 52 0/0 ; soluble dans 4 vol. d'alcool à 70°, avec opalescence par dilution.

Nous avons eu l'occasion d'étudier deux échantillons d'essence d'Ocimum Viride Willd., l'un obtenu en 1922 à partir de la plante dont le Service Agricole des Établissements Antoine Chiris avait fait une petite culture d'essai à Grasse avec des graines provenant de Madagascar, le second obtenu en Nouvelle-Calédonie.

Il nous a semblé intéressant de comparer, en raison de leur provenance, ces essences à celles décrites plus haut.

L'essence de Grasse avait été obtenue par distillation à la vapeur des parties herbacées de la plante, avec un rendement de 2,588 0/00. Elle se présentait sous forme d'une huile fluide, de couleur jaune-or, à odeur thymolée, possédant les constantes suivantes :

D/15° = 0,9104 ; $[\alpha]_D = +0°53'$; $n_D^{22} = 1,49620$; I. A., 0 ; I. E., 5,6 ; I. E. après formylation (2), 112,0 ; éthers en $C^{10}H^{17}.OCOCH^3$ 0/0, 1.96 ; alcools $C^{10}H^{18}O$ 0/0 : combinés, 1.54 ; libres, 30.99 ; totaux, 32.53 ; phénols (par NaOH 5 0/0) 38 0/0 ; solubilité à 15° C : alcool 70°, insoluble dans 20 vol. ; alcool 80°, soluble dans 1v,5.

La partie soluble dans la soude a été mise en liberté après l'épuisement de la solution alcaline à l'éther et filtration, les phénols épuisés à l'éther et le solvant chassé au B.-M. Après dessiccation dans le vide sulfurique, le liquide cristallise entièrement par amorçage avec une trace de thymol. Les cristaux brunâtres montrent après deux cristallisations dans l'acide acétique glacial le point de fusion 50 51°.

Par l'action de l'isocyanate de phényle, nous avons obtenu la phényluréthane du thymol qui, après séparation par l'éther de pétrole et deux cristallisations dans l'alcool dilué, se présentait sous forme de fines aiguilles brillantes fondant à 107-107°,3 (corr.).

Le thymol brut, agité avec de l'eau, ne nous a pas donné la réaction du carvacrol.

(1) *Ber.* von Schimmel, 1911, p. 66.
(2) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 268-270.

La partie non combinée à la soude, après lavage à neutralité et évaporation de l'éther a été fractionnée sous pression atmosphérique et nous a fourni, par rapport à l'essence initiale, 30 0/0 d'une fraction terpénique passant entre 160-180°. Par suite de la déshydratation partielle des fractions suivantes et vu la faible quantité de matière, nous n'avons pas pu étudier la fraction 180-200-220 qui semble contenir du terpinéol.

La fraction 160-180°, rectifiée deux fois sur du sodium nous a donné un carbure incolore, à faible arrière-odeur orangée, possédant les constantes :

$$PE_{718} = 175\text{-}176; \qquad PE_{12} = 61^\circ\text{-}63^\circ; \qquad d_{15} = 0{,}855;$$

$$n_D^{26} = 1{,}47690; \qquad \alpha_D^{22} = +1^\circ$$

L'analyse élémentaire fournit des chiffres concordant avec la formule $C^{10}H^{16}$: subst., 0gr,2280; H^2O, 0gr,2404; CO^2, 0gr,7385. — Calculé pour $C^{10}H^{16}$: C 0/0, 88.23; H 0/0, 11.76. — Trouvé : C 0/0, 88.33; H 0/0, 11.71.

Réfraction moléculaire. — Calculée pour $C^{10}H^{16}\overline{\overline{|2}}$, 45.24. — Trouvée, 45.40.

Ce carbure ou mélange de carbures terpéniques ne doit contenir que de très faibles quantités de limonène ou de dipentène, car en faisant agir le brome sur la solution acétique fortement refroidie, nous n'avons obtenu aucun bromure cristallisé.

Le faible pouvoir rotatoire de cette fraction nous a fait entrevoir la possibilité de la présence du terpinène, qui a déjà été caractérisé à côté du thymol dans l'essence d'Ajowan. En effet, les réactions suivantes ont confirmé cette hypothèse.

Traitée par l'acide acétique et nitrite de soude en présence d'éther de pétrole, cette fraction se colore en vert, puis devient rouge-brun et fournit en petite quantité un nitrosite fondant à 153-155° après recristallisation dans l'alcool, ce qui caractérise l'α-terpinène.

Oxydée par le permanganate de potasse à froid suivant la méthode de Wallach (1), elle fournit en même temps l'érythrite $C^{10}H^{16}(OH)^4$, dérivant du γ-terpinène, P. F. 235-236°, et l'acide α.α'-dioxy-α-méthyl-α'-isopropyladipique, fondant à 187-188°.

Ces faits permettent de conclure à la présence d'un mélange d'α- et de γ-terpinène dans l'essence d'Ocimum Viride Willd.

(1) *Ann. Chem.*, 1908, t. 362, p. 285.

obtenue à Grasse. Il est probable qu'elle renferme aussi du limonène droit et peut-être du dipentène.

L'essence de Nouvelle-Calédonie a été obtenue par distillation à feu nu. Elle était de couleur rouge-rubis assez foncée et avait une odeur thymolée plus faible que l'essence précédemment décrite. Les constantes suivantes ont pu être déterminées.

$D^{24°,5}_{24°,5} = 0,9235$; $\alpha_D^{22} = +1°30'$; $n_D^{22} = 1,49450$; I. A., 2,1; I. E., 2,1; I' E', 91,6 (après formylation à froid); éthers 0/0, 0.73 (en $C^{10}H^{17}.O.CO.CH^3$); alcools 0/0 (en $C^{10}H^{18}O$) : combinés, 0.58; libres, 25.76; totaux, 26.34; phénols, 18 0/0.

La partie phénolique est constituée exclusivement par du thymol (P. F. 50-51°, cristallisé dans l'acide acétique). La faible quantité de l'échantillon (6 gr.) ne nous a pas permis de rechercher les autres constituants.

La faible teneur de cette essence en thymol est à remarquer, car les essences de Sierra-Leone précédemment étudiées renfermaient 32 et 52 0/0 de thymol, et l'essence de Grasse 38 0/0.

Laboratoire des Recherches des Établissements A. Chiris
des Produits Aromatiques, Chimiques et Médicinaux, Usine de Grasse.

N° 127. — Sur une méthode permettant de séparer quantitativement d'un mélange complexe de très petites quantités de cuivre, de zinc, de nickel et de cobalt, par **MM. Gabriel BERTRAND** et **M. MOKRAGNATZ.**

(25.7.1923.)

Nous avons indiqué, au cours d'un mémoire sur la présence du nickel et du cobalt dans la terre arable (1), que la méthode de séparation et de dosage de très petites quantités de zinc, basée sur la combinaison de l'hydroxyde de ce métal avec la chaux, était susceptible de transposition et pouvait alors servir, avantageusement, à la recherche de plusieurs métaux voisins.

Depuis, nous avons étudié en détail la valeur de la méthode ainsi étendue. Les expériences que nous avons effectuées et dont nous publions aujourd'hui les résultats montrent que le cuivre, le nickel et le cobalt se laissent entraîner aussi complètement que le zinc et qu'il est possible de séparer quantitativement, dans une seule opération, les très petites quantités de ces quatre métaux

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1330.

qui peuvent exister dans des mélanges complexes, tels que la terre arable ou les cendres d'origine organique.

On se rappelle le principe de la méthode : quand on chasse la base volatile d'une solution ammoniacale limpide renfermant de l'oxyde de zinc et de la chaux, il se sépare une combinaison du type $(Zn.OH.O)^2Ca + nH^2O$ (1). Cette combinaison est cristallisée, facile à recueillir, et si complètement insoluble qu'elle a permis d'isoler, et de caractériser ensuite par ses réactions ordinaires, un dixième de milligramme de zinc, préalablement dissous dans 500 cc. de liquide, c'est-à-dire de retrouver le métal à la dilution de 1/5.000.000 (2). La condition essentielle pour atteindre un tel degré de précision est de débarrasser le liquide sur lequel on opère de la totalité de son ammoniac. On y arrive facilement par une ébullition prolongée.

Les expériences que nous allons décrire ont porté successivement sur des solutions titrées et très étendues de cuivre, de nickel et de cobalt. La précipitation de chacun de ces métaux a été effectuée de la même manière que s'il s'était agi de zinc. Le précipité a été recueilli sur un petit filtre en papier Berzélius, lavé avec de l'eau de chaux, et redissous dans l'acide chlorhydrique au dixième. Enfin, le métal contenu dans la solution acide a été dosé par une méthode appropriée, électrolytique ou autre.

Parallèlement, pour apprécier la valeur du procédé de séparation, sans faire intervenir de corrections dues aux coefficients de pureté des sels employés, à la capacité réelle des pipettes, au degré de précision des méthodes de dosage, etc , on a répété les dosages des métaux en expériences sur des quantités égales des mêmes solutions titrées, sans passer par la précipitation ammoniaco-calcique.

Dans toutes les expériences, les solutions métalliques ont été amenées par dilution au volume initial de 200 cc.

Expériences avec le cuivre.

On a préparé une solution de sulfate de cuivre pur du commerce renfermant un gramme de métal par litre.

Dans une première série de fioles coniques, on a mesuré respectivement 5, 25 et 50 cc. de la solution titrée et l'on a complété partout à 200 cc. avec de l'eau distillée pure.

(1) G. Bertrand, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 939 et p. 1028.
(2) G. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1906, t. **1**, p. 63.

On a ajouté à chaque fiole un excès d'ammoniaque, quelques gouttes de lait de chaux pure, deux gouttes de solution alcoolique de phtaléine et l'on a porté à l'ébullition que l'on a maintenue tant qu'il s'est dégagé des vapeurs alcalines : une bande de papier sensible de tournesol ne bleuissait plus quand on la maintenait une à deux minutes dans l'ouverture de la fiole.

Dans ce traitement, le papier de tournesol n'indique que le départ de l'ammoniac libre. Il faut aussi que le liquide reste coloré en rouge par la phtaléine, pour être sûr qu'il ne reste plus d'ammoniac combiné. Si le liquide se décolorait pendant l'ébullition, on devrait y ajouter une nouvelle quantité de chaux.

Après l'élimination totale de l'ammoniac, on a filtré, lavé le précipité avec de l'eau de chaux, au moins pour le principe, puis on a redissous dans l'acide chlorhydrique au 1/10. On a reçu la solution acide dans une petite fiole conique, saturé d'hydrogène sulfuré, bouché la fiole et abandonné au repos, jusqu'à floculation complète du sulfure de cuivre. Celui-ci a été recueilli alors sur un filtre de papier, dans un entonnoir couvert pendant l'opération, lavé avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et saturée d'hydrogène sulfuré. On a séché le filtre et son contenu, brûlé doucement le tout dans une capsule de porcelaine, dissous les cendres dans quelques gouttes d'acide nitrique, transformé en sulfate par évaporation au bain-marie en présence d'un petit excès d'acide sulfurique au 1/10, et dosé le cuivre par électrolyse.

D'autre part, on a mesuré, pour la seconde série de dosages, 5, 25 et 50 cc. de solution titrée de sulfate de cuivre qui ont été amenés, soit par dilution, soit par concentration au bain-marie dans une capsule de porcelaine, au volume de 20 cc.; on a ajouté de l'acide chlorhydrique et traité par l'hydrogène sulfuré. Les dosages ont été continués, à partir de là, exactement comme il a été décrit plus haut.

Voici les résultats obtenus dans ces deux séries de dosages :

Prises d'essais en cc.	Cuivre pesé après séparation ammoniaco-calcique en gr.	Cuivre pesé sans séparation ammoniaco-calcique en gr.
5	0,0048	0,0049
25	0,0246	0,0244
50	0,0492	0,0492

Le précipité formé au cours du traitement calcique était plus ou moins coloré en brun noir, suivant l'excès de chaux et la

teneur en cuivre. Il est probable que la combinaison cupro-calcique analogue à celle du zinc a été décomposée par l'ébullition et qu'il n'y avait dans le précipité qu'un mélange d'oxyde anhydre de cuivre et de chaux.

Expériences avec le nickel.

La solution titrée de nickel a été préparée avec du chlorure anhydre pur que nous avions obtenu en passant par le chlorure ammoniacal, suivant la méthode de Sörensen (1). Toutefois, sans nous préoccuper si ce sel était réellement anhydre au moment où nous l'avons utilisé, ni chercher à préparer une solution de nickel rigoureusement titrée, nous avons pesé $2^{gr},2$ de sel, correspondant à très peu près à un gramme de métal et nous l'avons dissous dans un litre d'eau pure.

Nous avons effectué les deux séries comparatives de dosages sur $5^{cc},25$, 50 et 100 cc. de solution, en opérant comme avec le cuivre. Seulement, le nickel a été précipité par l'hydrogène sulfuré, non pas en présence d'acide chlorhydrique, mais en présence d'acide acétique. Pour cela, les solutions chlorhydriques des précipités obtenus par l'ammoniac et la chaux, — ou, dans la seconde série de dosages, les solutions de chlorure de nickel, — ont été évaporées à sec au bain-marie et les résidus repris par une solution d'acétate d'ammoniac à 10 0/0, acidulée par l'acide acétique, avant le traitement par l'hydrogène sulfuré.

Dans tous les cas, le dosage du nickel a été continué de la manière suivante. Le précipité de sulfure a été recueilli sur un petit filtre, bien lavé avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré. Le filtre et le précipité ont été séchés à l'étuve à $+100^{\circ}$ et ensuite calcinés dans une capsule de porcelaine. Les cendres ont été dissoutes dans l'acide chlorhydrique concentré. On a évaporé à sec pour chasser l'excès d'acide et repris par l'eau distillée.

La solution versée dans une fiole et diluée de façon à contenir au plus 1 mgr. de nickel par 100 cc., a été portée à l'ébullition et additionnée d'une quantité suffisante de diméthylglyoxime en solution alcoolique à 1 0/0 pour qu'il y ait cinq parties de réactif pour une de métal. On a retiré la fiole du feu et ajouté quelques gouttes d'ammoniaque.

(1) *Zeit. anorg. Chem.*, 1893, t. 5, p. 534. Voir aussi Copaux, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1903, t. 29, p. 301.

Le précipité rouge écarlate de nickel-diméthylglyoxime a été rassemblé dans un creuset de Gooch taré, puis, après lavage à l'eau chaude, on l'a séché à + 100° et pesé.

On a obtenu les résultats suivants :

1re série, après séparation ammoniaco-calcique :

Prises d'essais en cc.	Poids de nickeldiméthylglyoxime en gr.	Poids de nickel correspondant en gr.
5	0,0235	0,0047
25	0,1172	0,0238
50	0,2342	0,0475
100	0,4658	0,0946

2e série, sans séparation ammoniaco-calcique :

Prises d'essais en cc.	Poids de nickeldiméthylglyoxime en gr.	Poids de nickel correspondant en gr.
5	0,0234	0,0047
25	0,1189	0,0241
50	0,2348	0,0476
100	0,4752	0,0964

Le précipité qui s'est déposé pendant le traitement ammoniaco-calcique était de couleur vert pâle. Nous ne savons s'il offrait une composition analogue à celle du zincate de calcium ou s'il était simplement formé par un mélange d'oxyde de nickel et de chaux.

Expériences avec le cobalt.

Comme sel de cobalt pur nous avons pris, pour ces expériences, le cobalto-nitrite de potassium, dont 7gr,5, équivalant à un gramme de cobalt, ont été dissous dans un litre d'eau.

Nous avons opéré sur 5 et 25 cc. de cette solution.

Après la séparation ammoniaco-calcique, une partie du précipité recueilli sur le filtre ayant montré une certaine résistance à la dissolution dans l'acide chlorhydrique au 1/10, nous avons séché et brûlé le filtre, dissous les cendres dans l'acide chlorhydrique concentré et réuni cette solution à celle obtenue avec l'acide chlorhydrique au 1/10.

Avec ou sans séparation préalable par le traitement ammoniaco-calcique, le cobalt a été précipité, comme le nickel, à l'état de sulfure, en milieu acétique.

Nous avons reconnu qu'après avoir recueilli et lavé le sulfure de cobalt, il valait mieux le chauffer directement, et son filtre, dans une capsule de porcelaine avec l'acide chlorhydrique, que de le sécher et le calciner avant de le redissoudre. En effet, le résidu noir laissé par calcination, probablement constitué, au moins en partie, par de l'oxyde salin CO^3O^4, est extrêmement difficile à ramener à l'état de chlorure et résiste très longtemps à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

Quand la solution du sulfure de cobalt a été obtenue, nous l'avons évaporée dans une petite capsule tarée, après addition d'un léger excès d'acide sulfurique. L'évaporation a été faite au bain-marie, puis nous avons chauffé dans un four à moufle, vers +200°, jusqu'à poids constant. Le poids de sulfate anhydre a été multiplié par 0,38 0/0 pour avoir le cobalt.

Nous avons obtenu comme résultats :

1er série, après séparation ammoniaco-calcique :

Prises d'essais en cc.	Poids de sulfate anhydre en gr.	Poids de cobalt correspondant en gr.
5	0,0116	0,0044
25	0,0599	0,0227

2e série, sans séparation ammoniaco-calcique :

Prises d'essais en cc.	Poids de sulfate anhydre en gr.	Poids de cobalt correspondant en gr.
5	0,0116	0,0044
25	0,0604	0,0229

Le précipité formé par l'action de l'ammoniaque et de la chaux était ici de coloration brune. Nous ne savons pas plus que dans les cas précédent quels sont les corps qui le constituent.

Application. Méthode générale.

Quoi qu'il en soit de la théorie de l'opération, les expériences rapportées dans ce mémoire démontrent que le cuivre, le nickel et le cobalt peuvent être séparés de leurs solutions, même très étendues, aussi facilement et aussicomplètement que le zinc, à l'aide de la méthode ammoniaco-calcique.

Il est donc possible, en appliquant la technique étudiée d'abord

par l'un de nous, en collaboration avec Javillier (1), de séparer d'un coup, pour les doser ensuite séparément, les quatre métaux qui peuvent se trouver réunis dans des mélanges aussi complexes que la terre arable ou bien encore les cendres, végétales ou animales.

Lorsque le précipité, résultant du traitement ammoniaco-calcique, est obtenu, on peut suivre la marche suivante pour y doser les quatre métaux associés au calcium.

A. On dissout le précipité sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique au 1/10 et on recueille la solution acide dans la fiole même où l'on a formé le précipité. Après lavage, le filtre est séché et brûlé; les cendres sont dissoutes dans un peu d'acide chlorhydrique concentré; on évapore presque à sec, reprend par l'eau et réunit le liquide à la solution principale. On précipite alors le cuivre par l'hydrogène sulfuré en veillant à ce qu'il ait assez d'HCl libre (environ N/20) pour que tout le zinc reste dissous. Après filtration et lavage, le cuivre est évalué, s'il y en a suffisamment, par électrolyse, s'il n'y en a que des traces, par colorimétrie de la solution ammoniacale ou par la méthode de Maquenne et Demoussy (2).

B. Le liquide acide, séparé du sulfure de cuivre, est évaporé à sec. Le résidu est repris par l'eau chaude et filtré dans une petite fiole conique. La capsule et le filtre sont bien lavés. La solution est alcalinisée très légèrement par l'ammoniaque (3), puis acidulée franchement par l'acide citrique (40 à 50 gouttes, par exemple, de solution d'acide citrique au dixième). La liqueur est alors saturée par l'hydrogène sulfuré. Il se dépose un précipité blanc de sulfure de zinc. On laisse reposer 24 heures avant de filtrer. Le sulfure est ensuite transformé en sulfate anhydre en suivant les indications qui ont été fournies à ce sujet par G. Bertrand et Javillier (4).

C. La liqueur citrique, débarrassée de cuivre et de zinc, est additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Il se forme immédiatement un précipité noir. En effet, la solution étant saturée d'hydrogène sulfuré, l'introduction d'ammoniaque provoque la formation de sulfhydrate et ce dernier précipite le nickel et le

(1) G. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1908, t. 3, p. 114.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, t. 25, p. 272 et 1920, t. 27, p. 266.

(3) Il ne faut ajouter que la quantité d'ammoniaque juste nécessaire pour alcaliniser la solution, car la précipitation du cobalt n'est pas complètement empêchée lorsque la solution citrique renferme beaucoup de citrates alcalins.

(4) *Loc. cit.*

cobalt qui existent dans la solution. On assure la précipitation complète de ces métaux en ajoutant à la liqueur quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniac.

Après un repos de quelques heures, on rassemble le précipité sur un petit filtre; on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniac, sans oublier de recouvrir l'entonnoir avec un verre de montre. On sèche le filtre et le précipité et on les calcine dans une capsule de porcelaine.

Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi une solution de couleur verte, plus ou moins intense, suivant les quantités respectives de nickel et de cobalt qui s'y trouvent. On évapore pour chasser l'excès d'acide et l'on reprend par l'eau distillée. On verse la solution dans un tube à essais, on porte à l'ébullition et on ajoute assez de solution alcoolique de diméthylglyoxyme pour qu'il ait environ cinq fois plus de réactif que de métal à précipiter. Enfin, on alcalinise par 2 ou 3 gouttes d'ammoniaque. La combinaison rouge écarlate de nickel-glyoxime cristallise aussitôt.

Quand il y en a une quantité notable, on la rassemble dans un creuset de Gooch, on la lave à l'eau chaude et on la pèse après dessiccation à + 100 degrés. Quand il y en a très peu, quelques milligrammes et même moins, on la recueille sur un petit filtre en papier, mouillé d'avance et qu'on ne remplit qu'aux deux tiers, pour éviter le grimpement; on lave comme ci-dessus à l'eau chaude et l'on sèche à + 100°. On sèche en même temps le tube à essais dans lequel on a fait la précipitation et qui peut contenir encore un peu de précipité. Quand le filtre est bien sec, on l'introduit dans le tube à essais et on le recouvre de chloroforme. On fait bouillir sur une petite flamme : la combinaison rouge se dissout. On filtre à travers un petit filtre mouillé de chloroforme pour retenir les filaments de papier et l'on reçoit la solution dans une capsule tarée. On fait encore bouillir une ou deux fois le filtre avec du chloroforme; on rassemble la totalité de la solution dans la capsule tarée; enfin, on évapore, on sèche à + 100° et l'on pèse. Le poids obtenu multiplié par 0,203 donne la quantité correspondante de nickel.

D. Il ne reste plus qu'à doser le cobalt.

Les liqueurs filtrées et les eaux de lavage provenant de la séparation de la nickel-glyoxime sont réunies dans une capsule de porcelaine, évaporées à sec et l'extrait calciné à une température modérée, pour détruire la combinaison organique et chasser les sels ammoniacaux.

Le résidu est dissous à la température du bain-marie dans l'acide chlorhydrique concentré. Quand la dissolution est complète, on transvase dans une capsule plus petite, on évapore à sèc et l'on reprend avec le moins possible d'eau distillée. On ajoute une goutte de solution de carbonate de sodium pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique, puis on acidule avec un peu d'acide acétique. Enfin, on ajoute un peu de nitrite de potassium.

Dans la plupart des cas, le précipité jaune de cobaltonitrite se forme instantanément. Dans les cas où le cobalt est seulement en quantité extrêmement minime, il faut attendre quelques instants pour voir apparaître le précipité.

On couvre la capsule avec un verre de montre, on attend jusqu'au lendemain et on recueille le cobaltonitrite sur un très petit filtre mouillé. On lave d'abord avec une solution aqueuse saturée du même sel, pour enlever l'excès de nitrite de potassium et le chlorure de sodium, puis on termine par très peu d'eau. Enfin, on retire le filtre de l'entonnoir et on le presse entre des feuilles de papier à filtre, ce qui élimine les dernières traces des sels solubles.

Le filtre est alors placé dans une petite capsule où s'est faite la précipitation et mis à bouillir avec quelques cc. d'eau; on passe à travers un filtre et on lave à l'eau bouillante. Il n'y a plus qu'à évaporer la solution à sec dans une capsule tarée et à peser. Le poids de cobaltonitrite multiplié par 0,13 donne le cobalt.

D'après les applications que nous en avons déjà faites, nous pensons que tout ou partie de cette méthode pourra rendre des services dans un grand nombre de recherches, en particulier dans celles de chimie agricole et de chimie biologique (1).

N° 128. — Sur la séparation du radium et du baryum, par Vitalis CHLOPINE.

(19.7.1923)

Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées jusqu'ici pour séparer le radium du baryum, celles qui sont basées sur la différence de solubilité des sels de radium et de baryum furent les seules qui ont été appliquées en technique pour la séparation

(1) Il est bien évident que les réactifs employés dans un tel genre d'expériences doivent être purifiés avec soin; l'eau doit être distillée dans un appareil en verre sous pression réduite; l'hydrogène sulfuré doit être filtré à travers un tampon d'ouate (G. Bertrand) pour retenir les vésicules de solution ferrugineuse entraînées, etc.

de ces deux éléments. La méthode la plus en vogue est celle de la cristallisation fractionnée des chlorures par évaporation de leurs solutions aqueuses, neutres ou chlorhydriques. Lors de l'installation de la première usine pour l'extraction du radium en Russie, nous avons rencontré d'insurmontables difficultés pour aménager le laboratoire de cristallation fractionnée d'après l'une des méthodes proposées antérieurement. Vu l'impossibilité où nous étions de nous procurer du matériel de laboratoire inattaquable aux acides et résistant à la température, et les difficultés pour conduire la vapeur, nous fûmes amenés à rechercher un procédé nous permettant d'effectuer la séparation du radium et du baryum, sur une échelle industrielle, sans avoir recours au chauffage, ni à l'évaporation des solutions. D'un côté, notre procédé se basait sur le fait bien connu, et établi par Engel (1), de la diminution régulière de la solubilité du chlorure de baryum dans l'eau, à mesure que l'on additionne cette substance d'acide chlorhydrique; et d'autre part sur l'observation faite par E. Ebler (2), que lors de l'introduction dans la solution de chlorures de baryum radifère du courant d'acide chlorhydrique gazeux, le chlorure de baryum précipité est plus riche en radium que celui qui reste dans la solution.

Pour élaborer une méthode de séparation du radium et de baryum appropriée, il était nécessaire de prouver que la distribution inégale du radium et du baryum entre la solution et le résidu de la précipitation par l'acide chlorhydrique était fonction de la quantité du chlorure de baryum précipité, et par conséquent de la quantité d'acide chlorhydrique libre en solution. En juillet et août 1921, nous avons effectué des expériences à l'usine, en nous servant de solutions de chlorures de radium-baryum bruts, non purifiés, contenant, en outre, Ca, Cu, Fe, Al, Pb et des traces de V, ainsi que de chlorures purifiés contenant moins de 1 0/0 de chlorure de plomb. Pour précipiter, on employait de l'acide chlorhydrique à 18-21°, qu'on dégageait de l'acide sulfurique en y introduisant du chlorure de baryum. La quantité approximative d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter à la solution pour précipiter la quantité voulue de chlorure de baryum était mesurée après la détermination provisoire de l'acidité de la solution à l'aide de la courbe de changement de solubilité du chlorure de baryum en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique donnée par Engel pour 0°, et par Massson pour 30° (3). Pour déterminer la

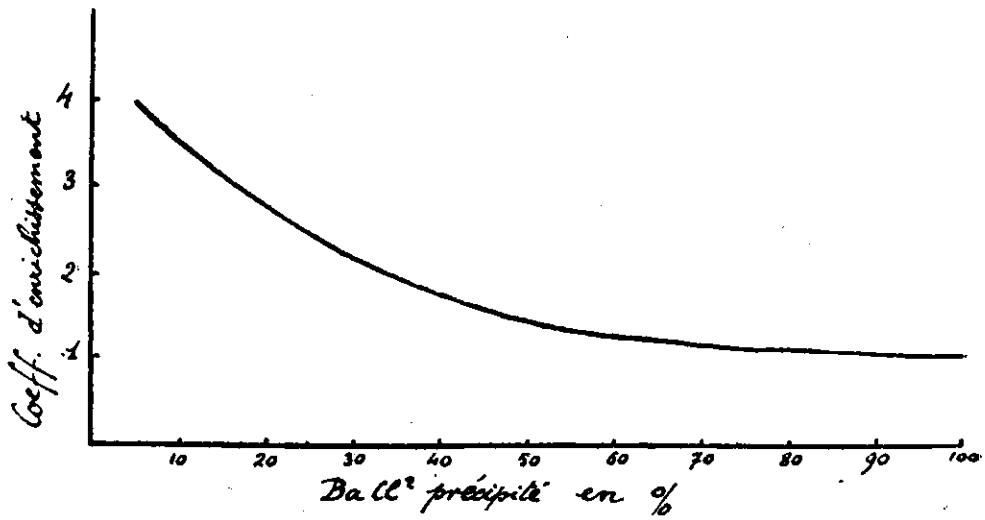
(1) Engel, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. **45**, p. 653.
(2) *Zeit f. angew. Chem.*, 1915, t. **28**, p. 40.
(3) J. J. Masson, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1912, p. 1132.

quantité de chlorure de baryum contenue dans la solution, ainsi que pour établir la quantité d'acide chlorhydrique à ajouter, on peut recourir, dans une certaine mesure, à la définition du poids spécifique, car la variation de ce dernier en fonction de la teneur de la solution en HCl, et par conséquent en $BaCl^2$, dans l'intervalle entre 29 et 6 gr. de $BaCl^2$ pour 100 gr. d'eau, peut être exprimée, en première approximation, par une ligne droite. La détermination de la quantité de chlorure de baryum précipité se basait sur la détermination de la teneur de la solution en baryum avant et après la précipitation, et sur la mesure du volume de la solution avant la précipitation, après la précipitation, et après la filtration. On suivait la distribution du radium entre la solution et le résidu en déterminant l'activité respective des chlorures initiaux et du précipité à l'aide de mesures du rayonnement total à l'électroscope α. On faisait toujours les mesures plusieurs fois de suite, à différents intervalles, et on vérifiait l'allure de la courbe de l'accroissement de la radioactivité, afin de réduire au minimum l'erreur de la mesure. En moyenne, l'erreur de la mesure, sur la valeur moyenne, ne dépassait pas, lors des vérifications, ± 5 0/0, et la concordance était même généralement meilleure. Les expériences étaient conduites dans les conditions où ont lieu les cristallisations à l'usine. La température n'était pas constante. En résultat des nombreuses expériences, on a pu démontrer que le coefficient d'enrichissement, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de radium précipité en 0/0 de là quantité totale de radium, et celle de baryum précipité en 0/0 de la quantité totale de baryum, est une fonction régulière de la quantité de baryum précipité et que le 0/0 s'accroît avec la diminution de la quantité de baryum précipité, l'oscillation variant entre 1 et 3,7 — amplitude qui n'a jamais été observée, il nous semble, auparavant, lors de la cristallisation des chlorures. La valeur moyenne du coefficient d'enrichissement est fonction de la quantité relative de baryum précipité dans les conditions de cristallisation à l'usine, comme il est démontrée par le tableau ci-dessous :

Coefficient d'enrichissement	3.7	3.0	2.5	2.0	1.5	1.3
Quantité de $BaCl^2$ précipité en p. 100	7-8	16-17	24-25	34-35	44-46	55-57

La présence d'autres matières n'influe pas particulièrement sur le coefficient d'enrichissement, et après quelques précipitations consécutives les chlorures ne contiennent plus aucun mélange, à part le plomb. Le coefficient d'enrichissement dépend, à ce qu'il

parait, des conditions de l'accroissement des cristaux et en particulier du nombre des centres de cristallisation. Il croît avec la diminution de la concentration initiale de la solution en chlorure de baryum, si toutes les autres conditions restent les mêmes. L'enrichissement relatif en radium des cristaux précipités de chlorure de baryum est conditionné moins par la différence de solubilité de ces deux sels que par l'absorption du radium par les faces du chlorure de baryum à mesure de son accroissement. L'étude de cette question continue au laboratoire.



La méthode de précipitation fractionnée proposée permet d'effectuer la séparation du radium et du baryum à froid avec la même facilité qu'au moyen de cristallisation fractionnée à l'aide de l'évaporation. En comparaison de cette dernière, notre procédé a l'avantage de permettre de faire varier facilement à volonté le coefficient d'enrichissement dans de larges limites, de ne pas exiger la purification préliminaire des chlorures, et, en outre, la présence du plomb ne produit aucun effet nuisible sur le coefficient d'enrichissement. Afin que la marche du procédé soit régulière, il est recommandable de précipiter 34-35 0/0 de $BaCl^2$, car on obtient, dans ces conditions, la régularité du travail, les mêmes fractions contenant toujours des chlorures également riches en radium. Comme défaut du procédé, il faut noter le fait que les cristaux formés lors de la précipitation retiennent une quantité relativement grande de solution-mère, qu'on n'arrive pas à séparer par décantation, et la lenteur de précipitation de $BaCl^2$ de solutions contenant une quantité assez grande d'acide libre et diluées par rapport à $BaCl^2$. Pour obtenir, dans ce cas, le résultat voulu,

il faut ajouter plus de HCl qu'il ne parait nécessaire d'après la courbe théorique.

Le procédé ci-dessus a été utilisé par nous en automne 1921, à l'Usine pour l'extraction du radium, dans le but d'obtenir les premières préparations russes de haute radioactivité; il a donné des résultats tout à fait satisfaisants.

N° 129. — Sur une méthode de micro-incinération applicable aux recherches histochimiques; par A. POLICARD.

(22.6.1923.)

Les méthodes de l'histochimie ont à résoudre un double problème.

C'est en premier lieu un problème d'analyse microchimique : déterminer la nature et, si possible, la quantité des substances qui entrent dans la composition des tissus, et, cela, par des méthodes susceptibles de n'employer que des quantités très faibles de matériaux.

C'est, en second lieu, un problème histologique. Cette caractérisation des substances, il faut la faire *sur place* dans les coupes de tissus, sans qu'intervienne aucun déplacement. Au problème, déjà si compliqué, de la caractérisation analytique se surajoute la nécessité du maintien de la *localisation topographique.*

Prenons un exemple. Il est facile de déterminer si, dans un tissu hétérogène, il existe du phosphore mais il est extrêmement difficile de préciser les points de ce complexe hétérogène, — cellule ou fibre, — qui renfermeront ce phosphore. Quand on songe qu'il s'agit de territoires dont l'ordre de grandeur est le *micron*, on s'explique aisément que l'histochimie en soit encore à la période des balbutiements.

Cette situation est regrettable. De plus en plus, la physiologie aborde la détermination des mécanismes de détail des grandes fonctions, dont elle a maintenant bien précisé la marche. Les problèmes histophysiologiques et histochimiques s'imposent toujours plus fréquemment à l'attention des savants.

Les procédés histochimiques ne manquent certainement pas. Mais leur valeur est fort discutable en général, nulle bien souvent.

Les méthodes utilisées jusqu'à présent en histochimie ont, presque toutes, un défaut identique et sérieux; ce sont plus des procédés de coloration histologique que des réactions chimiques vraies. Elles utilisent en général des colorations, histologiquement

commodes, mais chimiquement de valeur suspecte. Leur spécificité est généralement des plus douteuses. Il intervient, dans leur mécanisme, une série de phénomènes complexes, bien souvent d'ordre purement physique. Il est incontestable qu'une revision chimique sérieuse de ces méthodes histochimiques courantes s'impose absolument.

En histochimie, comme ailleurs, des procédés simples, donc clairs et comportant le minimum de causes d'erreur, sont désirables. J'ai consacré en ces derniers temps quelques recherches à l'étude de ces procédés. Ce sont les résultats de quelques-unes d'entre elles que j'exposerai ici.

La méthode de l'incinération des coupes histologiques.

La détection des éléments simples : P, Ca, Na, K, Fe, Mg, etc., dans les tissus constitue un des problèmes les plus importants de l'histophysiologie.

Or, l'analyse microchimique ordinaire implique comme opération préalable à la détection de ces corps simples, une minéralisation des substances étudiées. Comment accorder cette nécessité technique avec l'obligation du maintien de la localisation topographique de ces substances? On ne peut évidemment songer à une minéralisation par des réactifs liquides, comme le mélange nitro-sulfurique, qui bouleverserait toute l'architecture du tissu, mais, par contre, on peut s'adresser à l'incinération.

J'ai pu voir qu'en chauffant, avec certaines précautions, une coupe histologique, on arrivait à réduire en cendres tous ses constituants sans les déplacer. L'incinération peut avoir lieu d'une façon complète sans bouleversement de la structure anatomique de la coupe. Sur la lame porte-objet, on en retrouvera le dessin, bien exactement indiqué par les cendres. On observera en somme le *squelette minéral* de la coupe.

Grâce à cela, certaines recherches histochimiques seront rendues réalisables. Les éléments simples, libérés par l'incinération, pourront être caractérisés microchimiquement dans les points même où ils se trouvent. Par une comparaison facile avec une coupe identique, traitée par les moyens habituels de l'histologie, une confrontation fructueuse sera possible. On pourra, par exemple, se rendre compte que les cendres en général, où tel élément en particulier, prédominera dans les fibres tandis que les cellules n'en présenteront pas. On pourra, en particulier, prendre

une idée assez précise de la teneur en cendres des divers points de la coupe.

Certes, l'emploi de cette méthode ne supprime pas les difficultés considérables de l'histochimie. Le problème de la caractérisation des substances reste entier. Mais cependant l'incinération facilite singulièrement cette caractérisation. Les éléments simples sont libérés et *démasqués* sur place, à l'endroit même où ils se trouvent dans les tissus et les organes. L'intérêt d'une telle incinération des tissus, avec *maintien en place des cendres* ne peut donc échapper.

Comment réaliser cette incinération?

Technique de la micro-incinération.

L'incinération se fait par calcination des coupes montées sur lames porte-objet du type habituel.

Le tissu ou l'organe doit être fixé par un agent coagulant qui n'apporte, ni n'enlève aucun élément minéral aux constituants des tissus. Un tel fixateur *chimique*, immobilisant non seulement la structure anatomique mais aussi la structure chimique, est assez difficile à trouver. En fait, au point de vue absolu, il n'existe pas. Mais, pratiquement, l'emploi de fixateurs comme l'alcool et le formol réduit au minimum les causes d'erreur. On doit, bien entendu, rejeter tous les fixateurs acides, qui enlèveraient des éléments minéraux, et les fixateurs salins, comme les bichromates, le sublimé, etc., qui apporteraient au contraire des éléments minéraux. Le fixateur, du reste, devra varier suivant le corps simple recherché. Pour le P, par exemple, l'alcool sera contre-indiqué, puisqu'il est susceptible d'enlever des lipoïdes phosphorés. Ce fixateur, au contraire, sera excellent pour la détection histochimique du Ca.

La pièce, fixée, est débitée en coupes au microtome à congélation par neige carbonique. Les coupes, recueillies dans l'eau ou l'alcool, sont étalées sur des lames et mises à dessécher sur celle-ci, à l'air d'abord, puis à l'étuve à 58°, dans les deux cas à l'abri des poussières.

Bien entendu, quand on a reçu les coupes dans l'eau, les éléments minéraux, qui existent dans les tissus à l'état de sels dissous ont disparu. La méthode n'a de valeur que pour les corps qui entrent dans la constitution même des protéiques et autres complexes chimiques des tissus.

L'étalement de la coupe sur la lame porte-objet est facile avec un peu d'attention. Elle se fait dans l'eau même où les coupes ont été recueillies.

La dessiccation a une certaine importance technique. Une coupe, portée encore humide à l'incinération, a tendance à se rétracter. Il est même avantageux, mais non indispensable, de dessécher les coupes dans une étuve à 105° avant de les incinérer.

L'incinération doit se faire à la plus basse température possible, au rouge très sombre. Los règles habituelles de la technique chimique s'appliquent ici avec rigueur.

Après de nombreux essais, j'ai trouvé que les résultats les meilleurs étaient obtenus en portant, pendant 12 à 15 minutes, la coupe à cette température du rouge sombre. Un courant d'air très léger active l'opération. L'emploi d'un courant d'oxygène est inutile. Après l'avoir systématiquement utilisé, j'ai fini par y renoncer.

Je pratique l'incinération dans un petit four électrique constitué par un tube de quartz fondu entouré par une résistance et d'une enveloppe convenable d'amiante. Un rhéostat permet de graduer très facilement la température du four, du rouge sombre au rouge clair (1).

En inclinant légèrement le tube, on obtient un léger tirage qui favorise la calcination.

Une question importante est celle du support de la lame. A cette température, le verre, habituellement employé pour les lames, se ramollit légèrement. Il faut le soutenir et pour cela employer un support non influencé par la chaleur et auquel la lame n'adhère pas.

Le meilleur support est le platine. Une feuille de 1/20 de millimètre d'épaisseur, supportée elle-même par du carton d'amiante, reçoit la lame porte-coupe. L'amiante, donnant des dépôts pulvérulents adhérents au verre, ne peut recevoir directement la lame de verre. On peut aussi, plus économiquement, utiliser une lame de porcelaine non vitrifiée.

Après l'incinération, on peut constater que le dessin général de la coupe est conservé sur la lame, bien que cette coupe soit réduite à ses cendres.

(1) Je remercie M. Couprie de son obligeante collaboration pour l'établissement de cet appareil.

Quand on porte la coupe à une température plus élevée, par exemple au rouge vif, on fait naturellement disparaître une partie des cendres, par volatilisation de certains éléments. Au cours de ce chauffage accentué, des réactions assez curieuses se produisent entre les éléments de la coupe et le verre ramolli de la lame. Je reviendrai sur ces faits dans une note ultérieure.

Etude microscopique des coupes incinérées.

L'étude des coupes incinérées ne donne que des résultats tout à fait médiocres quand on la réalise avec les microscopes ordinaires, en lumière transmise.

Tout autre est le résultat en employant la lumière réfléchie.

Il faut examiner au microscope stéréoscopique (microscope de Greenough à double objectif) les préparations fortement éclairées par un faisceau de lumière arrivant sur elles presque en direction tangentielle, au plus avec un angle de 10 à 15 degrés. Bien entendu, le miroir habituel est supprimé et remplacé par une lame métallique noire et mate. Dans ces conditions, les cendres apparaissent blanches sur fond noir. Elles sont d'une extrême netteté. On peut facilement apprécier leur quantité relative.

Le grossissement le meilleur est donné par la combinaison d'une paire d'objectifs de grossissement propre 6 × (le *a* 3 de Zeiss, p. ex.) et d'une paire d'oculaires de grossissement propre 10 × (le 4 de Zeiss, p. ex.). Ce grossissement de 60 est le meilleur, mais on peut aller au delà. Avec une paire d'oculaires périplanétiques de grossissement propre 25 × ou 27 ×, on obtient une amplification de 150 à 162 qui permet la distinction de beaucoup d'éléments, en particulier celle du noyau cellulaire.

En réalité, si l'étude du squelette minéral des diverses parties de la cellule peut être considérée comme parfaitablement réalisable, les moyens optiques dont j'ai pu disposer ne m'ont pas permis encore de pénétrer dans le domaine, difficile et bien gardé, de la structure intime de la cellule animale. Il m'a cependant été possible de retrouver, dans des cas favorables, ce qu'on pourrait appeler le squelette minéral de noyau.

Par contre, une telle étude est beaucoup plus facile pour la cellule végétale ; je lui ai consacré quelques recherches.

Ce qui gêne l'emploi de grossissements plus forts, c'est la faiblesse de la distance frontale de l'objectif, qui ne permet pas

le passage des rayons lumineux incidents sur la préparation. Grâce à des objectifs à distance frontale suffisamment grande et cependant à grossissement élevé, on pourra espérer perfectionner l'examen.

J'ai recherché si l'emploi d'un illumiuateur vertical, comme celui qui est utilisé dans l'examen microscopique des aciers, pouvait ici être de quelque utilité. Les résultats obtenus sont médiocres. Le rayon lumineux, tombant verticalement sur la préparation, ne permet pas une détection précise des cendres. L'emploi de rayons très obliques est indispensable.

J'ai trouvé avantage à employer, pour l'éclairage des préparations, une lampe de bas voltage (15 volts) renfermée dans une cage noire munie d'une lentille donnant un faisceau de rayons parallèles. La lampe pour ultra-microscopie de Stiassnie convient très bien; elle permet une orientation commode des rayons lumineux.

Bien entendu, les préparations doivent être examinées à sec, sans addition d'aucun médium transparent. On peut protéger la fragile et peu adhérente couche de cendres par une lamelle couvre-objet posée sur elle et fixée aux quatre angles par des gouttelettes de paraffine.

Applications diverses de la méthode.

Je signalerai seulement ici trois applications de cette méthode très générale de la micro-incinération.

a) *Appréciation histochimique de la teneur en cendres.* — On peut, sur des coupes ainsi traitées, se rendre compte, d'une manière commode, de la teneur comparée en cendres des diverses parties d'un tissu ou d'un organe. Avec un appareil complexe et hétérogène, comme l'ovaire, cette inégalité de teneur en cendres des diverses parties constitutives de l'organe apparaît avec une extrême netteté. On est étonné des différences observées, tout à fait inattendues. Il est certain qu'un chapitre très curieux de l'histologie s'ouvre à ce point de vue. Il sera intéressant de faire ce qu'on pourrait appeler la « *morphologie minérale* » des tissus et des organes.

Cette différence dans la teneur en cendres apparaît déjà à l'œil nu; elle est encore plus nette au microscope.

b) *Détection histochimique du fer dans les tissus.* — On sait l'importance de l'ion Fe dans le fonctionnement des tissus. Aussi

a-t-on, depuis très longtemps, cherché à déceler cet élément dans les cellules et les tissus.

Je rappellerai que sa détection histochimique comporte deux problèmes. Le plus simple est celui de sa mise en évidence chimique; la réaction du bleu de Prusse, celle du sulfure de fer, sont des moyens commodes de déceler les sels de fer, soit libres, soit à l'état inorganique, soit en combinaison très lâche avec les protéiques des tissus.

Mais le fer est généralement à l'état de combinaison beaucoup plus intime et solide; c'est alors que se pose le second problème, celui du *démasquage* du fer. La question est complexe et on s'explique par là l'insuffisance des méthodes histochimiques préconisées dans ce but. La plupart des réactifs employés pour le démasquage, par exemple l'acide nitrique en solution aqueuse ou alcoolique, ne mettent en liberté le fer que dans des limites restreintes. Ainsi, ces méthodes sont incapables de démasquer le fer de l'hémoglobine du sang.

On pourrait bien utiliser des réactifs plus actifs, mais alors ceux-ci détruiraient l'architecture de la coupe; on ferait de la microchimie, non de l'histochimie.

Or, l'emploi de l'incinération permet ce démasquage du fer des tissus sans bouleversement topographique. De plus, comme le fer apparaîtra dans la coupe sous forme d'oxyde de fer rouge, on aura, par cette couleur même, une image immédiate de la localisation de ce métal.

Quand la quantité de fer est faible, le mélange de l'oxyde rouge et des cendres blanches donne une coloration générale jaunâtre. C'est ce qui se produit au niveau des globules rouges. Le sang, en mince couche de 15 à 20 millièmes de millimètre comme il se trouve dans les coupes, donne un squelette minéral très tenu, mais jaunâtre et, par là, reconnaissable.

Quand le fer est en quantité plus élevée, par exemple au niveau de certains pigments, on obtient des cendres rouges, d'une teinte très intense quelquefois. Grâce à cette méthode, il est facile de localiser d'une façon précise les points d'une coupe où s'est accumulé du fer.

c) *L'incinération comme opération préliminaire à la détection des corps simples dans les coupes.* — Le procédé d'incinération des coupes que j'apporte peut encore servir de base à une série d'applications histochimiques. Dans le squelette minéral de l'organe ou du tissu, ainsi mis en évidence, il sera possible, —

sinon toujours facile, — de réaliser la détection histochimique de corps comme Ca, Mg, Na, K, P, etc. Une première et indispensable opération aura été réalisée, le démasquage des éléments. A un moment où de plus en plus l'attention des biologistes est attirée vers les éléments minéraux de nos tissus, la méthode de l'incinération méthodique des coupes paraît devoir rendre des services.

Il est possible aussi que dans certaines recherches industrielles, — dans l'industrie du cuir, par exemple, — cette méthode puisse avoir quelque intérêt.

N° 130. — Sur les phénomènes colloïdaux dans les peintures aux huiles polymérisées; par Ch. COFFIGNIER.

(22.8.1923.)

Dans un précédent mémoire (1) j'ai essayé de donner une explication des phénomènes d'épaississement qui se produisent dans les peintures aux vernis gras.

Les mêmes phénomènes peuvent être constatés quand on prépare des pâtes uniquement avec des huiles polymérisées qui sont obtenues, comme on le sait, par simple cuisson des huiles naturelles, sans usage de siccativants.

Ici encore le même mécanisme peut expliquer les phénomènes que l'on constate. Ils sont toujours dûs à l'acidité libre. Il suffit donc, dans les développements déjà donnés, de remplacer les acides résiniques par des acides gras et d'indiquer ici les résultats auxquels conduit l'expérience.

J'ai opéré sur une huile polymérisée que j'ai préparée avec le plus grand soin pour éviter, dans la mesure du possible, la formation d'acides libres pendant la polymérisation, et sur des huiles polymérisées du commerce.

J'ai déterminé l'acidité de l'huile de lin naturelle m'ayant servi à préparer l'huile polymérisée et les acidités des diverses huiles polymérisées :

Huile de lin	1.55
— polymérisée préparée	4.51
— — du commerce n° 1.	4.65
— — — n° 2.	7.63
— — — n° 3.	11.05

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, p. 128.

Avec ces différentes huiles polymérisées j'ai préparé des pâtes fluides ainsi composées :

Huile polymérisée	30 gr.
Oxyde de zinc ou litharge	30 gr.

Et j'ai examiné la fluidité des mélanges au bout de temps notés :

	Huile polymérisée préparée	
	Avec ZnO	Avec PbO
Après 24 heures.....	Pas de changement	Pas de changement
— 48 —	—	—
— 96 —	—	—
— 110 —	—	—
— 182 —	—	—

Résultats identiques avec l'huile polymérisée du commerce n° 1 :

	Huile polymérisée du commerce n° 2	
	Avec ZnO	Avec PbO
Après 24 heures....	Epaississement net Masse filante	Epaississement net Masse filante
— 48 —	Coagulation Masse plus filante	Prise en masse
— 96 —	—	
— 110 —	Prise en masse	

	Huile polymérisée du commerce n° 3	
	Avec ZnO	Avec PbO
Après 24 heures ...	Epaississement net Masse filante	Prise en masse
— 48 —	Masse plus filante	
— 96 —	—	
— 110 —	—	
— 182 —	Prise en masse	

Ces chiffres paraissent donc bien montrer que le phénomène d'épaississement est lié au chiffre de l'acidité de l'huile polymérisée, ce qui permet de concevoir le phénomène comme dans le cas des peintures aux vernis gras.

L'anomalie que l'on constate aveo l'huile n° 2 et l'huile n° 3, dans le cas de l'oxyde de zinc peut s'expliquer par ce fait que l'huile n° 2 étant très épaisse il a été nécessaire, pour obtenir la même fluidité de pâte, d'ajouter 6 gr. de white spirit.

Comme les peintures aux vernis sont préparées avec des pigments broyés à l'huile polymérisée, les phénomènes d'épaississement dans les peintures terminées peuvent donc être dues, à la fois, à la nature des huiles polymérisées et à celle des vernis gras.

ESSAI SUR LE MÉCANISME
DE LA RÉACTION CHIMIQUE

Conférence faite au Collège de France (1)
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 10 mars 1923.

Par M. André JOB
Professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers.

Si l'on veut résumer les acquisitions de la Chimie pendant le siècle dernier, on peut dire qu'elle nous a donné surtout une systématique des espèces. La classification rationnelle d'abord, la théorie atomique ensuite, ont permis de prévoir les espèces possibles, et les chimistes dans leur fièvre de création semblent n'avoir eu d'autre souci que d'en multiplier le nombre. Ils établissaient ainsi les lois de la structure et des formes; ils ne s'attachaient pas encore à pénétrer le mystère des transformations. Mais à la fin du XIXe siècle quelques chercheurs prirent le parti d'étudier la réaction chimique pour elle-même et pour son mécanisme. Et peu à peu leur exemple a été suivi. A présent c'est tout un mouvement d'idées qui se développe autour des études de ce genre et l'on pressent déjà qu'il va s'en dégager une véritable systématique des réactions. Le moment paraît donc venu d'y porter un regard d'ensemble.

Ce qui doit avant tout inquiéter le chimiste et dominer son travail, c'est la probabilité des transformations. Entendons-nous sur cette probabilité. Soit un système chimique A et soit aussi, à la même température, un autre système B formé du même nombre des mêmes atomes. Si l'on suppose que le système A se transforme, on peut évaluer la probabilité pour que, parmi les états

(1) Cette conférence fut un exposé du rapport présenté par l'auteur au Conseil de Chimie Solvay, en avril 1922. Le texte qu'on va lire est, en grande partie, emprunté à ce rapport qui paraîtra prochainement dans le volume des Comptes rendus du Conseil, sous ce titre : *La mobilité chimique.*

possibles, il atteigne définitivement l'état B. La différence des potentiels entre A et B donne une idée de cette probabilité. Mais, dans la pratique, une telle donnée ne nous suffit pas. A supposer que le système A se transforme et qu'il doive finalement atteindre l'état B, nous voulons savoir quelle est la probabilité pour qu'il l'atteigne dans le temps limité que peut durer notre expérience. Or, cette probabilité-là est fonction de la vitesse avec laquelle A se transforme, et cette vitesse, en première approximation, est indépendante des potentiels. L'étude directe de la vitesse de réaction prend donc un intérêt de premier ordre. Nous serons désarmés tant que nous ne connaîtrons pas les conditions qui la régissent; nous serons tout-puissants dès que nous pourrons disposer des vitesses à notre volonté (1).

Examinons un cas simple de réaction et voyons les problèmes qui se posent. Mélangeons deux solutions aqueuses diluées et pures d'acide iodhydrique et de peroxyde d'hydrogène. La coloration de l'iode apparaît faiblement, puis, peu à peu, s'accentue. Ce fait qu'en un milieu homogène il peut se produire une réaction progressive, nous fournit déjà un premier enseignement : il suffit à nous imposer l'hypothèse moléculaire. En effet, il ne nous est pas permis de supposer que la totalité de l'eau oxygénée réagit dès le commencement de l'expérience, car il faudrait imaginer que le produit total de la réaction varie d'une façon continue d'instant en instant, et ce serait contraire à la loi des proportions définies. Nous sommes donc obligés d'admettre une autre hypothèse : au début de l'expérience c'est une fraction très petite de l'eau oxygénée qui réagit sur une quantité équivalente d'acide iodhydrique en libérant des traces d'iode; cette réaction est instantanée, mais elle n'est pas encore achevée que de nouvelles et aussi faibles doses entrent en jeu, libérant de l'iode à leur tour, et la transformation va se propageant ainsi par une suite ininterrompue de réactions partielles dont la somme fait paraître à nos yeux un accroissement continu de l'iode. Mais le liquide ne cesse pas d'être homogène. Et, dès le premier instant, c'est partout à la fois que nous voyons apparaître l'iode. Pour expliquer cette réaction fractionnée qui intéresse à la fois toute la masse, il n'est plus

(1) Non seulement la vitesse conditionne la durée pratique de la transformation A $\rightarrow$ B, mais elle en conditionne le rendement. Soit en effet un troisième état C. Il arrive que cet état, quoique définitivement moins probable, soit plus rapidement atteint. Alors il apparaît à la fin de notre expérience limitée et peut prédominer sur l'état B. Tout le succès des préparations chimiques dépend des conditions de vitesse.

qu'un moyen : c'est de supposer nos réactifs répartis dans tout le volume liquide en petites masses discrètes. Il va de soi que l'hypothèse moléculaire doit se compléter aussitôt d'une hypothèse cinétique, car les molécules disséminées dans le liquide ne peuvent réagir que si elles s'abordent, et elles ne peuvent s'aborder que si elles sont animées de mouvements. Ainsi, par des considérations purement chimiques, nous rejoignons les hypothèses fondamentales des physiciens.

La vitesse de réaction. Conditions cinétiques et coefficients d'efficacité.

Nous sommes amenés de la sorte à distinguer la condition physique de la réaction d'ensemble, qui est la rencontre des molécules, et d'autre part, ce qui est vraiment spécifique ou chimique, c'est-à-dire la réaction simple, la réaction élémentaire entre deux molécules rapprochées. La durée de la réaction élémentaire doit être, relativement à nos mesures, infiniment courte, puisque, dès l'instant du mélange, elle est déjà révolue pour un certain nombre de molécules. Est-ce la rareté des rencontres qui fait que la réaction est lente? Nous ne pouvons le croire, car si, à la même dilution, nous mélangeons de l'eau de chlore et de l'acide iodhydrique, nous observons, en un instant très court, la transformation totale. N'en doutons pas, si la réaction est lente, c'est qu'il y a un grand nombre de rencontres inefficaces, un petit nombre de rencontres privilégiées. Soit φ la fréquence des rencontres, c'est-à-dire leur nombre par unité de temps à une époque t, et soit ε le coefficient d'efficacité, c'est-à-dire la fraction utile du nombre φ de rencontres, on voit que la vitesse de la réaction générale à l'instant t sera proportionnelle à $\varepsilon\varphi$.

Deux voies s'ouvrent maintenant à notre recherche, selon que notre attention se porte sur le coefficient physique φ ou sur le coefficient spécifique ε. Le coefficient spécifique est évidemment celui qui nous importe le plus et qui doit être finalement l'objet de nos comparaisons, mais nous ne pouvons l'atteindre qu'à travers $\varepsilon\varphi$. Or, si ε est constant au cours d'une réaction, φ au contraire est variable à mesure que varie la concentration des réactifs. Ainsi, à supposer que deux réactions soient comparables, il faut encore, pour donner nn sens à la comparaison, la rapporter à des époques telles que les valeurs de φ soient dans un rapport connu. Il faut donc se demander avant tout quand deux réactions seront comparables, et comment elles le seront.

Interprétation des diagrammes chronométriques.

L'analyse se fait par les méthodes bien connues de la cinétique, en calculant la fréquence des rencontres d'après les concentrations des réactifs. On écrit dans tous les cas possibles l'équation différentielle qui donne à l'époque t la variation instantanée d'un système en expérience. Et, en intégrant, on trouve la courbe sur laquelle doit se déplacer avec le temps le point représentatif du système. A chaque type de réaction correspond un type de courbe, si bien que la donnée expérimentale du diagramme chronométrique de la réaction permettra de rapporter la réaction à son type.

Nous ne rappellerons pas les formules connues de ces courbes; ce que nous avons en vue ici c'est d'y reconnaître avec précision notre coefficient ε d'efficacité. Soit donc, par exemple, une réaction bimoléculaire, c'est-à-dire qui met aux prises une seule molécule d'espèce A avec une seule molécule d'espèce B. Désignons par φ la fréquence des rencontres AB dans le milieu considéré pour des concentrations de A et de B égales à l'unité (une molécule gramme par unité de volume). Si ces concentrations à l'époque t deviennent C_A et C_B la fréquence des rencontres devient $\varphi C_A C_B$ et celles des réactions élémentaires $\varepsilon\varphi C_A . C_B$; d'où, en molécules grammes, le nombre de molécules A consommées par unité de temps, N étant le nombre d'Avogadro :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varepsilon\varphi}{N} C_A C_B$$

Nous reconnaissons la constante de vitesse désignée d'ordinaire par k, c'est $\frac{\varepsilon\varphi}{N}$.

Ainsi la réaction bimoléculaire entre deux espèces pures en milieu homogène se trouve caractérisée par un type de courbe constant et par un paramètre $\frac{\varepsilon.\varphi}{N}$. Et nous voyons maintenant comment des comparaisons pourront se faire entre deux réactions différentes du même type. Nous déterminerons leurs coefficients de vitesse k et k', c'est-à-dire (au facteur 1/N près), les produits $\varepsilon\varphi$ et $\varepsilon'\varphi'$. Une discussion des conditions physiques du milieu nous conduira ensuite à des valeurs probables de φ et de φ' ou de leur rapport, et nous en tirerons les coefficients d'efficacité ε et ε' ou leur rapport. Des comparaisons précises de ce genre pourraient dès à présent être faites et présenteraient un grand intérêt. On pourrait, par exemple, faire état des études qui ont été faites en

série sur la saponification des éthers. Et combien cette comparaison des coefficients ε serait plus instructive encore si on l'appliquait à une même réaction dans des milieux variés!

Les réactions intermédiaires.

Mais sans qu'on ait poussé l'analyse aussi loin, l'étude cinétique des réactions a déjà donné lieu à un bel ensemble de travaux. Rapporter la réaction qu'on observe à un type, décider si elle nécessite la rencontre de deux molécules ou de trois, ou même si les molécules isolées d'un seul réactif se transforment sans se rencontrer, ce sont pour le chimiste des résultats de premier ordre. En tout cas, de toutes les études de ce genre il s'est dégagé une notion importante : c'est que la réaction observée et qui d'abord paraît simple, est en réalité presque toujours une série de réactions. On connaît bien deux états du système chimique en expérience, l'état initial A, l'état final F, et l'on écrit la réaction $A \rightarrow F$. Mais en réalité la cinétique nous révèle une série de réactions $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ à travers des états intermédiaires qui, le plus souvent nous échappent. Revenons à l'exemple cité plus haut. Quand on fait réagir l'eau oxygénée sur l'acide iodhydrique, on sait bien que la réaction se traduit par la relation $H^2O^2 + 2HI \rightarrow I^2 + 2H^2O$. Il parait donc évident qu'elle correspond au type trimoléculaire (3e ordre). Or, Noyes et Scott ont démontré de façon certaine qu'elle est du second ordre. Qu'est-ce à dire? C'est que la transformation que nous venons d'écrire nous cache une série et que dans cette série il y a une réaction lente qui est bimoléculaire. Par exemple :

$$H^2O^2 + HI \rightarrow [H^2O^2 . HI] \qquad a)$$

$$[H^2O^2 . HI] \rightarrow IOH + H^2O \qquad b)$$

$$IOH + HI \rightarrow [IOH . HI] \qquad c)$$

$$[IOH . HI] \rightarrow I^2 + H^2O \qquad d)$$

De ces réactions successives supposées, quelle est la réaction lente qui règle le pas? Notre diagramme chronométrique nous annonce que c'est une réaction bimoléculaire, donc c'est *a*) ou *c*). Mais si *c*) était une réaction lente, on isolerait facilement IOH, ce qui n'est pas le cas. On n'isole pas non plus (H^2O^2.HI) et pas davantage (HI.IOH), donc les réactions *b*), *c*), *d*), sont toutes trois très rapides, et c'est la réaction *a*) qui ralentit l'ensemble.

Nous invoquons ici plusieurs composés hypothétiques. Le plus

important est IOH. Son existence est démontrée en liqueur alcaline où ses sels sont très hydrolysés. Il est vraisemblable qu'il peut exister aussi en liqueur acide, par analogie avec ClOH qui précisément réagit sur HCl selon le type *c*). La formation transitoire de IOH suffisait d'ailleurs pour expliquer la réaction bimoléculaire, et nous aurions pu écrire plus simplement (1) :

$$H^2O^2 + IH \rightarrow H^2O + IOH$$

et ensuite :

$$IOH + HI \rightarrow H^2O + I^2$$

Mais nous pouvons aussi, sans invraisemblance, faire figurer ici, à titre schématique, les composés d'addition. Cette hypothèse rappellera des faits connus. Ainsi, l'éthérification de l'alcool méthylique par l'acide chlorhydrique commence par une addition molécule à molécule et l'existence de ce composé éphémère a été démontrée dans le laboratoire de Guye, par Baume et Pamfil (2). D'ailleurs nous donnons plus de généralité à notre analyse en faisant prévoir ainsi, dans la série des transformations possibles, des réactions de types différents. Et nous sommes avertis maintenant qu'une réaction totale qui intéresse à la fois trois molécules, ou deux, peut fort bien apparaître comme monomoléculaire. Il suffit pour cela qu'un composé intermédiaire d'addition ait une existence éphémère et que sa destruction (relativement lente) donne le pas à la réaction totale (3).

Structure et mobilité.

La considération de ces réactions successives d'inégales vitesses est féconde en enseignements. Nous voyons un même système chimique au cours de ses transformations, apparaître tantôt sous une forme durable, tantôt sous une forme mobile plus prompte au

(1) HI étant très dissocié en liqueur étendue, il serait plus vraisemblable et plus correct de faire intervenir les ions I^- et H^+; IOH au contraire est très peu dissocié, de sorte qu'on devrait écrire :

$H^2O^2 + I^- \rightarrow H^2O + IO^-$ (lente) au lieu de : $H^2O^2 + I^- \rightarrow (H^2O^2.I)^- \rightarrow H^2O + IO^-$
$IO^- + H^+ \rightarrow IOH$ (rapide)
$IOH + I^- \rightarrow I^2 + OH^-$ (rapide) au lieu de : $IOH + I^- \rightarrow (IOH.I)^- \rightarrow I^2 + OH^-$
$OH^- + H^+ \rightarrow H^2O$ (rapide)

(2) Déjà Bouchardat, en 1872, avait montré qu'une combinaison de HCl avec la dulcite précède l'éthérification.

(3) Nous examinons ici le cas simple où, dans la série des réactions, une seule est à l'échelle de nos mesures, tandis que les autres nous échappent par leur rapidité. Mais s'il en est plusieurs qui soient à notre échelle, nous les verrons empiéter les unes sur les autres et l'apparence générale du phénomène pourra cesser de correspondre à nos diagrammes types.

changement. Et le potentiel chimique s'abaisse par degrés d'une forme à la suivante sans que le niveau énergétique donne une indication sur la mobilité. De quelle condition dépend donc cette mobilité, sinon de la *structure*?

Ne manquons pas ici de remarquer qu'en chimie organique la notion des réactions successives s'est depuis longtemps imposée, précisément pour des raisons de structure. Car il arrive souvent (et surtout dans les cas de transpositions moléculaires), que la structure après la transformation est devenue tout à fait différente de ce qu'elle était avant. Et l'atomiste se refuse à supposer tout le premier édifice détruit, puis reconstruit à nouveau. Il se rattache d'instinct à une autre hypothèse plus suggestive et plus féconde, celle d'une suite de changements tels que chacun respecte le plus grand nombre possible de liaisons. Et il est amené tout naturellement à concevoir des structures successives. Nous lui demandons maintenant de généraliser cette notion et de l'étendre pour ainsi dire à toutes les réactions. Et nous voulons introduire dans son étude une préoccupation constante, celle de *trouver dans la structure les signes de la mobilité*.

A la vérité c'est une préoccupation qui s'affirme dans les travaux modernes de chimie organique. Ainsi, l'influence dite négative de certains groupes d'atomes (1) a été étudiée avec méthode et l'on a énoncé un certain nombre de règles intéressantes. D'ailleurs, on peut dire que tout atomiste dans le domaine qu'il étudie, se fait à lui-même une idée de la mobilité des formes qu'il met en œuvre. Mais ce que nous souhaitons, c'est une véritable systématique, et, si possible, des lois quantitatives.

Les formes mobiles et le mécanisme de l'oxydation.

Parmi les formes mobiles d'un système chimique révélées à nous par la cinétique ou par la structure, il y a souvent des espèces qui peuvent à leur tour communiquer la mobilité. Ainsi, dans l'exemple cité plus haut, l'acide hypoiodeux IOH. Quand on peut isoler une telle espèce mobile, on s'est rendu maitre d'un réactif de choix. Qu'on attaque sans précautions le bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique, on forme du chlorure de baryum et de l'eau, et l'on dégage de l'oxygène. Mais une analyse plus fine de la réaction donne l'eau oxygénée, produit transitoire, espèce mobile, réactif oxydant de premier ordre. Qu'on traite sans précaution l'aniline par l'acide azoteux et l'on formera du phénol avec

(1) Groupes dont l'influence tend à mobiliser l'hydrogène.

dégagement d'azote. Une observation plus attentive donne le diazoïque. En fait, nos meilleurs réactifs ont été trouvés de la sorte.

Rien ne sera donc plus important que de dépister ces êtres chimiques qui, tout en se dérobant à nous, font en somme la loi dans nos réactions. Il y a heureusement un ensemble de faits qui pourront nous les révéler, ce sont les phénomènes d'induction chimique, et nous allons y trouver une démonstration nouvelle de la réalité des réactions successives. Le domaine qu'on a le mieux étudié de ce point de vue est celui de l'oxydation. Nous y choisirons quelques exemples types.

Agitons de l'hydrate ferreux dans l'eau au contact de l'air. Il devient ferrique, et si l'on mesure l'oxygène fixé, on trouve qu'il correspond exactement à la formule $2FeO + O = Fe^2O^3$. Répétons l'expérience en mettant l'hydrate ferreux au sein d'un excès d'arsénite de soude. Il se forme encore de l'hydrate ferrique, mais l'oxygène fixé est le double de ce que l'hydrate ferreux a pu retenir. L'arsénite de soude qui, exposé seul à l'air, n'aurait pas subi d'oxydation a donc pris lui aussi de l'oxygène sous l'influence de l'hydrate ferreux, et à dose égale, pour donner une quantité exactement équivalente d'arséniate. L'expérience répétée avec les autoxydateurs et les accepteurs les plus divers donne un résultat semblable, et l'on retrouve toujours cette loi du mi-partage. Comment peut-on l'interpréter? Par l'hypothèse d'une réaction intermédiaire qui échappe à notre observation. L'hydrate ferreux fixant d'abord deux fois plus d'oxygène qu'il n'en retiendra se transforme en un peroxyde et ce peroxyde, aussitôt né, réagit sur l'accepteur en lui cédant la moitié de ce qu'il a pris. Mais, d'où vient que le résultat est le même quel que soit l'autoxydateur et quel que soit l'accepteur? C'est évidemment l'oxygène qui en est responsable. Nous nous représentons la molécule d'oxygène à l'état stable comme composée de deux atomes doublement liés; il faut supposer qu'elle vient d'abord en bloc se fixer sur l'autoxydateur, et qu'elle est ultérieurement rompue en ses deux atomes. Précisons encore : au moment où la molécule d'oxygène réagit, l'une des deux valences s'est déliée, O=O s'est transformé en —O-O—.

L'autoxydateur A saisit cette molécule nouvelle et donne $A\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$.

Mais l'accepteur (1) réagit aussitôt $A\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} + B \rightarrow A{=}O + B{=}O$.

(1) A défaut d'accepteur on aura $A\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} + A \rightarrow 2\,A{=}O$.

Et par analogie avec les faits connus de chimie organique, on comprend ici la raison de structure qui donne la mobilité au composé $A\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$, c'est que l'atome d'oxygène tend à se lier par ses deux valences à la fois à un même atome.

Remarquons bien que la formule de l'oxygène nous est en quelque sorte imposée ici. Quand nous voulons expliquer le partage égal de l'oxygène entre l'autoxydateur et l'accepteur, nous sommes amenés par une sorte de nécessité de langage à nous représenter un oxygène dédoublable, c'est-à-dire composé de couples d'atomes. Et nous retrouvons aussi la notion très générale du composé primaire d'addition qui se forme entre deux molécules réagissantes.

Transformations du peroxyde primaire.

Admettons l'hypothèse du peroxyde, nous pourrons en tirer d'autres conséquences. Au sein de l'eau il est vraisemblable que ce peroxyde va s'hydrolyser. Si l'autoxydateur est divalent on aura :

$$A\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\OH\end{matrix} \rightarrow A\begin{matrix}OH\\\\O\text{-}OH\end{matrix} \quad \text{(du type } AO^2\text{)}$$

Mais si A est monovalent, son peroxyde primaire est A-O-O-A et dès lors l'action de l'eau doit le dédoubler :

$$A\text{-}O\text{-}O\text{-}A + H\text{-}OH \rightarrow A\text{-}OH + A\text{-}O\text{-}OH$$

et l'on verra paraître : 1° l'hydrate AOH de l'oxyde stable A^2O; 2° l'hydrate A-O-OH d'un peroxyde nouveau du type A^2O^3. On connaît un cas tout à fait typique où ce mécanisme se trouve réalisé, c'est le cas des sels de cérium (1). Le carbonate céreux (correspondant à l'oxyde Ce^2O^3) dissous dans un carbonate alcalin est incolore. Le carbonate cérique (correspondant à CeO^2) qui est le terme final et stable de son oxydation est jaune. Or, si l'on agite la liqueur céreuse au contact de l'air, on voit d'abord apparaître une coloration rouge sang, puis cette teinte rétrograde lentement pour faire place à la couleur jaune définitive. Sans aucun doute il y a formation d'un peroxyde qui précède l'oxyde stable.

(1) Historiquement l'étude du cérium (Job, 1898-1899) a précédé celledu fer (Manchot, 1901), donnant ainsi la première démonstration de l'hypothèse du peroxyde (Bach, Engler et Wild, 1897).

Quel est ce peroxyde? Si l'on oxyde le carbonate céreux en présence d'un accepteur assez abondant, on détermine la formule de l'oxyde primaire, et, selon la règle générale, on trouve qu'il correspond à la fixation de O^2, soit : Ce^2O^5. Mais, d'autre part nous avons pu, en évitant tout accepteur, et en poussant l'oxydation aussi rapidement que possible, préparer le composé rouge, l'isolér sous forme de cristaux et en faire l'analyse. Il correspond au degré d'oxydation CeO^3. Ceci concorde exactement avec la théorie précédente. Pour simplifier les formules, raisonnons sur l'hydrate céreux $Ce\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$. Son aptitude à devenir cérique en fait un autoxydateur monovalent :

$$2\,Ce\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + -O-O- \rightarrow \begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\!\!>Ce-O-O-Ce\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Le peroxyde primaire est bien du type $Ce^2O^5\,3H^2O$. Mais l'eau le décompose :

$$\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\!\!>Ce-O-O-Ce\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \rightarrow \underset{\text{(Hydrate cérique).}}{\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\!\!>Ce-OH} + \underset{\text{(Hydroperoxyde du type } CeO^3\text{).}}{HO-O-Ce\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}$$

et du dédoublement résultent à la fois l'oxyde cérique CeO^2 représenté par l'hydrate $Ce(OH)^4$ et le second peroxyde CeO^3 représenté par l'hydrate CeO^5H^4. C'est ce dernier peroxyde que nous avons isolé sous forme de carbonate complexe cristallisé. Il ne manquerait maintenant, pour une vérification complète, que de saisir à son tour le peroxyde primaire Ce^2O^5. Il semble qu'il ait été obtenu par Wyrouboff et Verneuil dans d'autres circonstances (précipitation des sels de cérium par l'eau oxygénée en liqueur acide).

Revenons à l'hydrate ferreux qui est aussi un autoxydateur monovalent et appliquons lui notre théorie de l'hydrolyse. Le peroxyde primaire est :

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>Fe-O-O-Fe\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \text{(du type } FeO^2\text{)}$$

Mais l'eau le dédouble en :

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>Fe-OH \quad \text{et} \quad HO-O-Fe\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Nous sommes donc amenés à prévoir un peroxyde Fe^2O^5. Il n'a

jamais été isolé, mais, par une toute autre voie on a pu révéler son existence (Manchot). Si, en présence d'acide iodhydrique comme accepteur, on fait agir sur un sel ferreux non pas l'oxygène, mais l'eau oxygénée, on trouve que deux molécules de FeO ne retiennent qu'un atome d'oxygène ($2FeO + O = Fe^2O^3$) tandis que l'accepteur en fixe deux. L'acide chromique et le permanganate de potassium agissent comme l'eau oxygénée et la réaction primaire doit donc s'écrire ainsi :

$$2FeO + 3O \rightarrow Fe^2O^5$$

La catalyse oxydante.

On voit combien l'étude des réactions couplées peut devenir féconde. Ici, dès à présent, elle va nous faire comprendre certains faits de catalyse. Schönbein a, le premier, observé que la présence du sulfate ferreux accélère la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide iodhydrique. Nous nous l'expliquons maintenant : sans doute l'eau oxygénée réagit plus vite sur le sel ferreux que sur HI et le peroxyde formé réagit lui-même sur HI beaucoup plus vite que ne fait H^2O^2. Si ce peroxyde, par son action sur l'acide iodhydrique, est ramené à l'état ferreux, le phénomène pourra recommencer et se poursuivre aussi longtemps qu'il y aura de l'eau oxygénée et de l'acide iodhydrique en présence (1).

Un mécanisme analogue explique l'action catalytique de certains sels dans les oxydations par l'air. Considérons le carbonate céreux dissous dans le carbonate de potassium, ajoutons-y un excès d'arsénite de soude, et agitons dans l'oxygène. Nous assistons à l'oxydation induite de l'arsénite, mais en quantité strictement limitée, car le cérium céreux initial, peroxydé par l'air, est ramené par l'arsénite au degré cérique où il demeure insensible à l'oxygène. C'est d'ailleurs cette réaction limitée qui nous a éclairé sur la nature du peroxyde primaire. Mais, supposons qu'on choisisse un autre accepteur, tel que le glucose, capable de ramener le cérium du peroxyde jusqu'au degré céreux, le sel céreux régénéré va se peroxyder de nouveau et le cycle des réactions va recommencer et se poursuivre indéfiniment. C'est un type de catalyse oxydante (2). Et il est vraisemblable qu'une explication analogue

(1) L'acide molybdique qui est un catalyseur excellent de cette réaction donne un peroxyde que l'on peut isoler.

(2) Il est assez curieux de constater ici que l'arsénite lui-même pourra s'oxyder complètement en présence d'un excès de glucose, *pourvu qu'il y ait*

convient à la plupart des phénomènes de ce genre : témoin l'oxydation des diphénols (étudiée d'abord par M. Gabriel Bertrand). Mais ici une analyse plus complète démontre que l'oxydation peut être accélérée par deux mécanismes très différents. Un sel de manganèse ou de cérium, tel que l'acétate, ajouté à une solution d'hydroquinone *même faiblement acide* catalyse son oxydation et fait apparaître la quinhydrone. Mais on peut aussi catalyser l'oxydation et obtenir la quinhydrone en ajoutant à la solution pure d'hydroquinone des traces d'alcali ou d'un sel basique tel que l'hydroacétate de nickel. Dans le premier cas, nul doute qu'un peroxyde ait joué son rôle, le catalyseur a donc activé l'oxygène. Dans le second cas, au contraire, il est très probable que l'hydroquinone dans une réaction transitoire avec la soude a pris une nouvelle structure (la structure quinonique par exemple), plus sensible à l'action de l'oxygène. Ici on a donc activé l'accepteur.

Voilà qui est pour nous un avertissement. Toutes les fois que deux molécules différentes viennent en réaction, nous devrons essayer de discerner deux variétés de catalyseurs. Dans le cas de l'hydrolyse du sucre, par exemple, la distinction est évidente. Les ions H^+, catalyseurs généraux d'hydrolyse, activent les molécules d'eau, tandis que la sucrase qui est une diastase spécifique, active les molécules de sucre. On voit par ces observations qu'il y a beaucoup à attendre d'une étude approfondie de la catalyse. Car, si dans un petit nombre de cas les formes mobiles nous sont apparues expliquant le phénomène catalytique, on peut espérer qu'en retour l'étude de la catalyse permettra de remonter aux formes mobiles inconnues. Connaître la sucrase et son mode d'action ce serait pénétrer plus intimement la connaissance de la molécule de sucre.

Il semble que nous voyons se dessiner assez bien le rôle des formes mobiles dans les réactions chimiques, et que nous sommes mieux armés maintenant pour l'étude du problème des vitesses. Nous avons examiné au début de cet exposé le cas d'une réaction entre deux espèces de molécules et nous avons dit que sa vitesse dépendait à la fois de la fréquence des rencontres et d'un coefficient d'efficacité. Les réactions rapides sont caractérisées par un contingent important de rencontres efficaces. Or les formes mobiles sont justement des formes à réaction rapide. Nous sommes donc

une trace de cérium. Le rôle du glucose sera de régénérer le cérium céreux pour le mettre au service de l'arsénite. On imagine combien, dans les phénomènes naturels, le mécanisme des oxydations peut être compliqué.

conduits tout naturellement à penser que, dans les réactions lentes, *les rencontres efficaces intéressent non pas les molécules communes, mais des molécules privilégiées, amenées à une forme mobile.*

Forme mobile de l'oxygène.

Pour fixer les idées, envisageons une oxydation lente. Nous dirons qu'elle est due à une forme mobile de la molécule d'oxygène. Il n'y a de rencontre efficace que si l'oxygène se présente sous cette forme (1). Mais c'est une forme rare parmi la foule des molécules ordinaires. D'où la faible valeur du coefficient d'efficacité. Précisons davantage. Supposons que la forme mobile soit -O-O- et que la forme inactive soit O=O. Nous dirons que dans l'oxygène soumis à des conditions données de température et de pression (ajoutons dans un champ électrique uniforme) il se fait un équilibre entre la forme déliée -O-O- et la forme commune O=O, équilibre caractérisé par la relation :

$$k\,\mathrm{C}_{\mathrm{O}=\mathrm{O}} \rightleftarrows \mathrm{C}_{-\mathrm{O}-\mathrm{O}-}$$

où la constante k est très petite.

On dira que cette hypothèse ne fait que déplacer la difficulté, car en voulant expliquer la réaction oxydante nous invoquons en réalité une autre réaction que nous n'expliquons pas, la transformation de O=O en -O-O-. Mais nous allons voir que cette hypothèse est très suggestive.

Rôle de la forme mobile dans la catalyse.

D'abord elle nous permet de pénétrer davantage le mécanisme de la catalyse et d'en voir de nouveaux aspects. Considérons un catalyseur oxydable tel que le carbonate céreux dissous dans le carbonate de potassium, en présence d'un accepteur comme le glucose. Pour simplifier le raisonnement, supposons que la concentration du catalyseur oxydable soit au moins équivalente à celle de l'oxygène libre que peut dissoudre le milieu. Le propre du carbonate céreux est d'être très sensible à la forme active de l'oxygène, il réagit donc aussitôt en donnant du peroxyde et tout

(1) Il faut aussi que l'accepteur prenne une forme sensible à l'oxygène. Le carbonate céreux potassique plus oxydable que le glucose est plus riche en molécules sensibles. Le glucose, peu sensible à l'oxygène, l'est davantage au peroxyde de cérium.

l'oxygène dissous se trouve en un instant consommé et remplacé par ce peroxyde. Mais si parmi les molécules d'oxygène libre la fraction active était très petite, parmi les molécules du peroxyde la fraction active peut être très grande (surtout dans le peroxyde primaire). Il se peut même que la forme de glucose sensible au peroxyde actif soit différente de la forme sensible à l'oxygène actif, et beaucoup plus abondante. Ces effets s'ajoutent pour accroître la vitesse d'oxydation du glucose.

Mais nous pouvons même concevoir à présent un catalyseur qui ne soit pas lui-même oxydable : il suffira qu'il ait une influence favorable sur la concentration de la forme active. Par exemple, on sait que l'eau est un catalyseur d'oxydation. Or elle est capable de délier des valences très diverses. N'est-il pas possible qu'elle contribue à délier aussi la molécule O=O par rupture d'une valence? (1) En tout cas, par le seul fait qu'il y a dissolution, nous devons voir, au sein du liquide, augmenter le nombre de molécules actives. En effet, s'il y a deux variétés de molécules d'oxygène, la plus instable est certainement la plus soluble, et sa concentration relative est plus grande dans le liquide que dans le gaz. On nous permettra d'insister sur cette notion de solubilité sélective. Nous croyons qu'elle peut jouer un rôle très important dans la catalyse hétérogène. Considérons, par exemple, le platine comme catalyseur d'oxydation. Sans doute on a pu invoquer la formation d'un peroxyde de platine. Mais ne peut-on supposer aussi une adsorption sélective des formes mobiles de l'oxygène d'une part, du gaz combustible d'autre part? Le catalyseur aurait ainsi le double rôle de soustraire les formes mobiles à la destruction spontanée en leur donnant un abri, et de les amener à réagir en multipliant leur concentration dans une région déterminée du système (2).

Energie interne des molécules actives.

On voit que l'existence de la forme active nous rend compte de bien des faits importants. Mais ce n'est pas tout, elle va nous permettre de considérer le problème général de la réaction chimique

(1) On peut au contraire imaginer des catalyseurs qui déterminent le retour à la forme O^2 inactive. C'est ainsi qu'on pourrait interpréter la catalyse négative. Les expériences récentes de MM. Moureu et Dufraisse, en généralisant le rôle des diphénols comme antioxygènes, suggèrent une telle interprétation.

(2) Il est possible également que le catalyseur métallique exerce une véritable dissociation électrique sur les molécules du gaz qu'il dissout.

d'un point de vue tout nouveau. Continuons à raisonner sur l'exemple de l'oxygène. Par la structure que nous donnons à la forme déliée -O-O- il n'est pas étonnant qu'elle soit plus apte que la forme O=O aux réactions oxydantes, disons qu'elle soit plus mobile pour l'oxydation. Mais ce qui doit maintenant fixer notre attention, c'est la rareté de cette forme. Cette rareté signifie que la transformation -O-O- → O=O est beaucoup plus probable que la transformation O=O → -O-O- et cela donne à supposer que la première transformation abaisse l'énergie interne de la molécule tandis que la seconde la relève. Une longue expérience nous apprend en effet cette loi qui n'a pas encore été démentie, à savoir que dans tout équilibre *unimoléculaire* entre deux formes, la forme la plus mobile est toujours la plus riche en énergie interne. Ainsi, *pour activer une molécule d'oxygène, il faut lui fournir de l'énergie.* Bien entendu, il en est de même pour l'accepteur d'oxygène. Les molécules sensibles sont elles-mêmes à un niveau énergétique supérieur à celui des molécules moyennes.

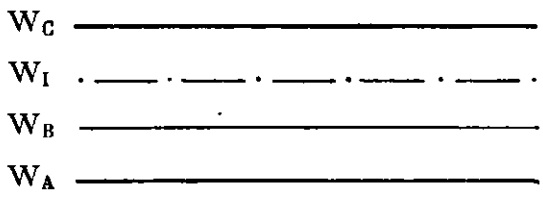
Considérons à présent le système global formé par l'oxygène et par son accepteur, et voyons comment se résume la réaction. Ce qu'on observe, c'est le passage de la forme stable : oxygène + accepteur, à une autre forme stable, le produit oxydé. Mais ce passage exige que du premier niveau énergétique le système s'élève *d'abord* à un second niveau plus élevé pour retomber ensuite spontanément au niveau définitif. Il y a lieu de généraliser cette notion et de dire : aucune forme stable ne peut se changer en une autre forme stable si elle n'absorbe pas d'abord une quantité finie d'énergie. C'est, croyons-nous, M. Jean Perrin qui a le plus insisté sur la généralité de ce principe. Ici, il nous est naturellement suggéré par l'étude de la réaction bimoléculaire. Mais Jean Perrin estime et nous croyons qu'il est nécessaire de l'admettre pour la transformation unimoléculaire elle-même. Admettons-le donc et développons les conséquences.

La notion d'état critique. Energie et structure.

Soient deux formes stables A et B de la même molécule, formes caractérisées par les niveaux énergétiques W_A et W_B. Pour passer de A à B, il est donc nécessaire d'atteindre d'abord un niveau W_I supérieur à la fois à W_A et à W_B. Et ce niveau *critique* est tel que la molécule peut de là retomber *sans intervention d'énergie étrangère*, soit à l'état A, soit à l'état B. Mais à mesure que la molécule A absorbait de l'énergie, il faut bien supposer que les

liaisons entre atomes se sont relâchées, et qu'au moment d'atteindre l'état critique quelques-unes se sont rompues, puisque de l'état critique intermédiaire I, nous pouvons retomber à une structure B différente de A. Depuis B nous pouvons d'ailleurs, par le même mécanisme, remonter à I et retomber à A. Qu'est-ce à dire? C'est que l'état I participe à la fois de la structure A et de la structure B, c'est qu'il est caractérisé par les liaisons communes à A et à B. Ainsi l'état I doit être représenté non seulement par un niveau énergétique W_I mais encore par une structure $S_{(A.B)}$.

Il importera beaucoup, on le conçoit, de connaître les états critiques, puisque c'est précisément dans ces états que se décide le devenir des molécules. Mais, en continuant notre analyse, nous verrons s'accroître encore leur importance. Supposons en effet qu'il y ait une troisième forme stable, et par conséquent, une troisième structure C du système. Représentons les trois niveaux énergétiques W_A, W_B, W_C. Nous pouvons, à partir de la forme B



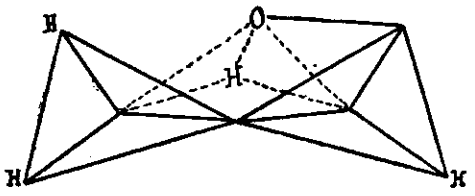
atteindre deux sortes d'état critique: 1° Un état critique dont la structure soit seulement commune à A et à B ; 2° un état critique dont la structure $S_{(A.B.C)}$ soit commune à A, B et C. Si nous voulons avec certitude passer de A à B, il faudra bien nous garder d'atteindre le deuxième état, et comment nous en préserver? Nous ferons appel aux catalyseurs. Il est possible, en effet, que par sa structure, le catalyseur nous permette d'atteindre un état critique dont le niveau soit inférieur à W_C. Alors nous serons sûrs de ne pas retomber en C. Il se peut aussi que le catalyseur nous conduise à un état critique supérieur à W_C en énergie, mais incompatible avec C en structure. Dans les deux cas nous serons préservés de la forme C. Et ces considérations nous orientent vers l'étude méthodique des meilleurs agents de catalyse. Elle est inséparable de l'étude des états critiques. En attendant, rappelons-nous les exemples que nous donne la chimie biologique; citons la merveilleuse variété des catalyseurs qui permettent de déterminer à coup sûr les multiples transformations du glucose (1).

(1) Si nous voulons, sur un modèle simple, nous représenter le rôle des états critiques, nous pouvons considérer les trois isomères suivants : l'aldéhyde

La réaction bimoléculaire nous a suggéré la notion du complément d'énergie nécessaire pour mettre un système de deux molécules en état de réagir. Nous avons étendu cette notion au système unimoléculaire, et, guidés par les considérations de structure, nous avons pu préciser la signification de l'état critique. Munis de ces précisions, revenons au système bimoléculaire; il est évident que les considérations do structure s'y appliquent de la même manière et que les mêmes énoncés pourraient être répétés en quelque sorte mot pour mot (1).

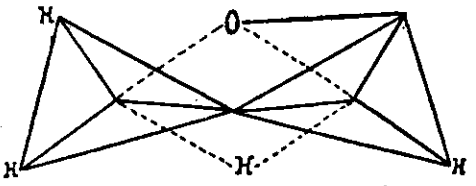
Désormais comment pourrons-nous envisager le problème de la réaction chimique ? Soit un système quelconque A que nous voulons transformer en B. Nous chercherons les structures communes à A et à B. Nous évaluerons en énergie leur altitude au-dessus du niveau W_A et la moins élevée nous indiquera le meilleur chemin pour passer de A en B (2). D'où un double programme de travail : étudier les liaisons entre atomes, évaluer ces liaisons en énergie. Déjà la chimie organique nous fournit sur ces problèmes

acétique, l'oxyde d'éthylène (moins stable) et l'alcool vinylique (moins stable encore). On peut très bien imaginer une structure critique *dilabile* qui permette de retomber seulement sur l'une des deux premières formes, ou une structure critique *trilabile* qui permet de retomber sur les trois.



Etat critique trilabile.

Un atome d'hydrogène oscillant peut tomber ou sur O ou sur l'un des atomes de carbone. La forme éthylénique est possible.



Etat critique dilabile.

Un atome d'hydrogène oscille dans une région où il ne peut tomber que sur les atomes de carbone seulement. La forme éthylénique est exclue.

(Les liaisons en traits pointillés sont mobiles).

(1) Il y a lieu seulement de faire ici une remarque. Dans un système bimoléculaire tel que l'oxygène et le glucose, par exemple, nous admettons que l'on atteint un état critique *du système* quand les molécules adverses sont activées. Mais la *molécule activée* n'est pas nécessairement une *forme critique de la molécule prise à part.* Dans tous les cas, ce qui demeure certain c'est que le complément critique du système, l'énergie totale qu'il faut *d'abord* fournir aux deux molécules pour les amener à réaction est égale à la somme des compléments critiques nécessaires aux molécules isolées pour trouver leurs formes actives.

(2) Plus généralement nous répéterons le raisonnement avec des catalyseurs C en considérant les systèmes A + C, B + C.

des données importantes dont nous pourrons faire état. Quand elles seront plus étendues et systématiquement coordonnées, nous serons en mesure de *prévoir* les états critiques, et, peut-être, de diriger les réactions. Mais, en ce qui concerne l'énergie critique, nous disposons d'une première méthode d'investigation précieuse qni nous est fournie par le thermodynamique ; nous allons l'exposer maintenant.

Calcul thermodynamique du complément critique d'énergie.

Prenons le cas simple d'une transformation unimoléculaire qui fait passer les molécules de l'état A à l'état A' en traversant l'état critique intermédiaire I. Entre la concentration C_A et la concentration C_I à un instant donné il s'établit un équilibre régi par la relation $\xi C_A \rightleftarrows C_I$ où ξ dépend de la température. Appelons α la quantité d'énergie W_I-W_A (par molécule-gramme) et R la constante des gaz. La variation de ξ avec la température nous est donnée par l'équation fondamentale de Gibbs-Vant'Hoff :

$$\frac{d \log \xi}{dT} = \frac{\alpha}{RT^2}$$

Evaluons maintenant ξ. Le nombre des molécules qui, dans l'unité de temps passent à l'état A' est proportionnel à C_I , c'est-à-dire que :

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = \gamma C_I$$

γC_I c'est $\gamma \xi C_A$, donc on a :

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = \gamma \xi C_A$$

et l'on reconnaît en $\gamma \xi$ une donnée expérimentale, à savoir la constante k de vitesse de la transformation $A \rightarrow A'$. Ecrivons $k = \gamma \xi$ et prenons les dérivés logarithmiques par rapport à T :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{d \log \xi}{dT} + \frac{d \log \gamma}{dT}$$

Supposons que γ est indépendant de T, il vient alors :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{d \log \xi}{dT}$$

d'où :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{\alpha}{RT^2}$$

Cette équation permet de calculer α, c'est-à-dire $W_I - W_A$ en fonction de données expérimentales.

Remarquons aussi qu'elle exprime la relation qui lie la constante de vitesse à la température. Cette relation s'écrira, S étant une constante :

$$k = S e^{-\frac{\alpha}{RT}}$$

Il est curieux de constater que cette loi a été énoncée par Arrhénius dès 1889. Arrhénius étudie la vitesse d'hydrolyse du sucre en fonction de la température, et, pour rendre compte de son accroissement rapide, il émet l'hypothèse des molécules actives. Il leur applique alors la loi de Gibbs-Vant'Hoff et il arrive à la formule :

$$k = S e^{-\frac{\alpha}{RT}}$$

que vérifie très bien l'expérience. Son calcul n'est rigoureux que si l'on admet, comme nous l'avons fait, que γ est indépendant de T.

Cette hypothèse, qui nous est nécessaire ici, complète la définition de l'état critique. Nous savions que la molécule quitte l'état critique sans qu'on lui apporte d'énergie. Nous supposons *de plus* que sa probabilité de transformation à partir de l'état critique est indépendante de la température du milieu. En fait, nous trouvons notre justification dans les conséquences de la théorie, et surtout dans le succès expérimental de la formule d'Arrhénius. Mais il ne faut pas nous dissimuler que nous introduisons ici en chimie une notion nouvelle que l'on croyait particulière à la radioactivité, à savoir qu'une molécule est susceptible de se transformer sans l'intervention de causes externes, pour des raisons uniquement intérieures (1).

La loi d'Arrhénius a donc pour nous un double caractère ; elle nous enseigne la variation de la vitesse de réaction en fonction de la température, mais aussi elle nous enseigne la valeur du complément critique. Malheureusement, Arrhénius soucieux seulement d'expliquer la variation de la vitesse n'a pas insisté sur la signification de α. Aussi n'a-t-on pas compris tout d'abord l'importance de

(1) L'idée qu'un phénomène analogue à la radioactivité spontanée peut intervenir dans toute réaction chimique a d'abord été émise par Einstein (1917). Jean Perrin a précisé cette idée en admettant que la vie moyenne de la molécule à l'état critique ne dépend pas du tout des circonstances extérieures à la molécule, mais uniquement des hasards internes.

son mémoire. Et l'idée si féconde du complément critique ne s'est développée que beaucoup plus tard, avec A. Berthoud (*Journ. Chim. Phys.*, 1912), avec René Marcelin (thèse 1914), et surtout avec William C. M. C. Lewis (*Journ. Chem. Soc.*, 1915 et suiv.) et Jean Perrin (*Ann. Phys.*, 1919) (1).

Il est évident que nous pourrons généraliser notre calcul et l'appliquer aux réactions bimoléculaires, nous le verrons plus loin. En attendant, considérons comme établies ces données de la thermodynamique, et, pour nous chimistes, prévoyons les conséquences. Connaissant la constante de vitesse d'une réaction et sa variation avec la température ou, selon l'expression de Perrin, son *accélération thermique* $\left(\frac{d \log k}{dT}\right)$ nous saurons maintenant déterminer la position du niveau critique réellement atteint au cours de la réaction. Connaissant le niveau de la forme critique, nous serons plus près de pouvoir discuter la structure correspondante, et, par suite, de choisir le catalyseur approprié. Mais la formule d'Arrhénius va nous fournir encore d'autres enseignements.

La sensibilité spécifique.

L'expression $k = Se^{-\frac{\alpha}{RT}}$ représente la probabilité de transformation de la molécule isolée, à la température T. Quel est le rôle de la constante S dans cette formule? Le coefficient S nous rappelle que des molécules auxquelles manque la même quantité d'énergie α pour s'élever à l'état critique peuvent différer entre elles par le temps qui leur est nécessaire pour absorber cette énergie. Ce coefficient, que Perrin appelle la *sensibilité*, est donc proprement spécifique, c'est-à-dire chimique, et nous pouvons ici préciser, dans une analyse plus profonde, la distinction que nous faisions dès le début de cette étude entre les facteurs physiques, extérieurs, de la vitesse de réaction, et les conditions chimiques inhérentes à la molécule même.

Et si, pour considérer le cas le plus fréquent, nous voulons étudier la réaction bimoléculaire, nous continuerons le même raisonnement. Soit une réaction $A + B \rightarrow X$. Pour qu'elle ait lieu, il faut d'abord que A soit activé. C'est une transformation monomoléculaire dont la probabilité est :

$$S_A e^{-\frac{\alpha_A}{RT}}$$

(1) Voir aussi Trautz, *Zeit. anorg. Ch.*, 1918.

Cette probabilité régit la concentration des molécules actives de l'espèce A.

De même la concentration des molécules actives de l'espèce B est régie par la probabilité :

$$S_B e^{-\frac{\alpha_B}{RT}}$$

D'où la probabilité de réaction entre A et B, proportionnelle à :

$$S_A S_B e^{-\frac{\alpha_A + \alpha_B}{RT}}$$

Les sensibilités se multiplient, les compléments critiques s'ajoutent. Et l'accélération thermique, c'est-à-dire la dérivée logarithmique par rapport à T de la constante expérimentale de vitesse s'écrit :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{RT^2}$$

Du point de vue expérimental, nous apercevons ici une importante conséquence. C'est que la mesure des sensibilités va nous devenir accessible. En effet, considérons des réactions bimoléculaires variées entre un réacteur commun (de forme active définie) et des réactifs divers B_1, B_2, etc. Si, parmi ces réactions, il s'en trouve qui aient à peu près la même accélération thermique, les constantes de vitesse de ces réactions seront, approximativement, proportionnelles aux sensibilités. Une étude de ce genre pourrait, croyons-nous, apporter des enseignements nouveaux sur la structure des molécules.

Action des catalyseurs chimiques.

Notre mode de raisonnement s'applique à la catalyse. Nous pouvons, en effet, préciser davantage l'interprétation que nous avons donnée de la catalyse par réactions intermédiaires. Par exemple, pour les réactions catalysées de l'oxygène, nous admettons la formation transitoire du catalyseur peroxydé ; le peroxyde à son tour réagit sur l'accepteur, et ces deux réactions enchaînées vont plus vite au total que la réaction directe de l'oxygène sur l'accepteur. Pour qu'il en soit ainsi, il faut nécessairement que la première réaction de la chaîne soit elle-même plus rapide (1). Soit

(1) Disons beaucoup plus rapide, puisque le catalyseur agit plus vite que l'accepteur quoique bien plus dilué.

C le catalyseur, et A' l'accepteur. La réaction non catalysée est régie par la probabilité :

$$S_A S_{A'} e^{-\frac{\alpha_A + \alpha_{A'}}{RT}}$$

et la réaction sur le catalyseur est régie par :

$$S_A S_C e^{-\frac{\alpha_A + \alpha_C}{RT}}$$

Pour que la seconde probabilité soit plus grande que la première, deux causes différentes peuvent jouer, soit l'accroissement de la sensibilité : $S_A S_C > S_A S_{A'}$, soit l'abaissement du complément critique $\alpha_A + \alpha_C < \alpha_A + \alpha_{A'}$. Et cet abaissement peut lui-même se produire de deux manières, ou bien simplement parce que α_C est inférieur à $\alpha_{A'}$, ou encore parce que la forme d'oxygène active sur le catalyseur est différente de la forme active pour A' et qu'élle est atteinte avec un complément critique α_{A_1} inférieur à α_A (S_{A_1} pourrait alors être différent de S_A).

Ces considérations peuvent paraître aujourd'hui purement spéculatives, mais on conçoit que dans un avenir prochain elles prennent une importance pratique si elles peuvent contribuer au choix judicieux des catalyseurs.

En tout cas, dès à présent, une donnée expérimentale au moins nous est accessible, c'est l'accélération thermique de la réaction catalysée. Si le catalyseur abaisse le complément critique, nous devons trouver une accélération thermique diminuée. C'est ce qu'a trouvé en effet M. N. R. Dhar (thèse Paris, 1918), pour un certain nombre de réactions catalysées, et Lewis a relevé dans la littérature d'autres vérifications semblables (*Chem. Soc.*, 1916, p. 813).

Résumons en quelques mots ce qui précède : les molécules qui entrent en réaction sont des molécules activées. Pour prendre leur forme active qui est le plus souvent un état critique, elles ont dû absorber un complément d'énergie interne. Nous avons vu que ce complément d'énergie est calculable d'après l'accélération thermique. Et nous avons essayé de montrer comment ces notions simples peuvent ouvrir aux chimistes des perspectives nouvelles sur le mécanisme des réactions. Mais ce n'est pas tout. La physique moderne va nous permettre de pousser plus loin encore notre analyse.

La qualité de l'énergie. Hypothèse de la radiation.

Considérons de nouveau la réaction unimoléculaire. Soit une molécule qui passe de l'état A à l'état B en passant par l'état critique I. Désignons encore par W l'énergie interne et fixons de nouveau notre attention sur les variations de cette énergie. Du point de vue pratique et utilitaire, nous ne pouvons manquer de faire une remarque. Le complément d'énergie fourni à une molécule A pour attendre le niveau critique W_I est récupéré en partie quand la molécule devenue I retombe à l'état B. Ayant fourni W_I-W_A on retrouve W_I-W_B qui peut servir ailleurs, si bien que la dépense moyenne par molécule, quand on en considère un grand nombre, est pratiquement égale à W_A-W_B et indépendante de W_I.

Il est bien vrai, en effet, que la quantité totale d'énergie à fournir au système est conditionnée seulement par W_A-W_B. Mais la position du niveau W_I peut conditionner *la qualité de cette énergie*. Or cette qualité de l'énergie est d'une extrême importance et c'est le sujet qui va nous occuper à présent. Jusqu'ici nous n'avons, à dessein, fait aucune distinction entre réactions exothermiques et réactions endothermiques. Notre schéma est, pour ainsi dire, symétrique; que l'on parte de A ou de B quels que soient leurs niveaux relatifs, il faut toujours que la réaction commence par une montée d'énergie. Mais pourtant on ne saurait oublier que le complément critique est plus grand si l'on part du niveau A (inférieur à B). Il est plus grand de W_A-W_B. Et si la différence W_B-W_A est considérable, il se peut que le complément critique au départ de B pour la réaction B $\rightarrow$ A soit faible, tandis que le complément critique au départ de A pour la réaction A $\rightarrow$ B sera très élevé. Et généralement on peut dire : plus une réaction est endothermique, plus son complément critique est élevé. Or le chimiste sait bien qu'une transformation très endothermique ne se fait pas sans qu'on ait choisi la forme d'énergie qu'il convient d'apporter au système en expérience; parfois il suffit d'énergie calorifique à haute température, parfois il faut recourir à l'effluve, ou encore à l'énergie lumineuse de haute fréquence. Il semble donc qu'à un complément critique donné correspondra une forme d'énergie en quelque sorte optimum, et que notre devoir est de la déterminer.

Jean Perrin dans son livre *Les Atomes*, avait déjà émis cette hypothèse que toute réaction unimoléculaire pourrait être conditionnée par de l'énergie rayonnante. Il a plus tard donné à cette idée tout son développement (*Ann. phys.* (9) t. **11**, janvier-fé-

vrier 1919) et William Cudmore Mac Cullagh Lewis l'a développée aussi de son côté d'une manière tout à fait indépendante (*Chem. Soc.*, 1915 et suivantes). Tous deux ont donné à l'énergie radiante le rôle fondamental dans les réactions et il est très intéressant de voir dans quel esprit ils ont séparément suivi leurs déductions. Lewis, plus chimiste peut-être, s'est davantage occupé des conséquences pratiques de sa théorie et de la faire servir à l'explication des influences de milieu et de la catalyse. Perrin a travaillé en physicien à analyser profondément le mécanisme des migrations d'énergie.

Examinons avec Perrin une transformation unimoléculaire et soit une molécule A qui se transforme en A'. Saisissons-la au moment où elle a atteint l'état critique I, et supposons qu'à ce moment elle se trouve emportée dans un grand espace vide, loin de toute autre molécule, et loin des parois. Tôt ou tard, sans intervention d'énergie extérieure, elle va brusquement passer soit à l'état A soit à l'état A'. Disons A' pour fixer les idées. En même temps elle libère une quantité d'énergie $W_I - W_{A'}$. Voyons sous quelle forme. Puisqu'elle ne subit aucun choc et qu'elle ne perd aucune partie d'elle-même, *elle ne peut céder de l'énergie au milieu extérieur que sous forme de lumière.* $W_I - W_A$ s'exprimera donc en énergie lumineuse, soit L' et l'on écrira la transformation $I \rightarrow A' + L'$. Comment a pu s'effectuer cette émission d'énergie vibratoire? C'est parce que la molécule est elle-même un vibrateur. Pendant son passage à l'état critique où elle avait atteint la structure $S_{AA'}$, elle prend la structure A' et se met à vibrer *dans cette structure* A' en émettant de l'énergie lumineuse L' jusqu'à ce qu'elle ait trouvé l'état stable A'. Mais, d'après l'expérience acquise en physique, un tel phénomène est réversible. Le vibrateur capable d'émettre une certaine énergie rayonnante qualifiée par sa période, est capable aussi, par résonance, d'absorber cette même énergie. Et ceci nous amène à une conséquence importante :

Si, de l'extérieur, nous faisons parvenir à la molécule A' l'énergie L' (en qualité et en quantité), nous la ferons vibrer dans sa structure A' jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état I. La relation entre I et A' peut donc s'écrire : $I \rightleftarrows A' + L'$. Les mêmes considérations s'appliquent évidemment mot pour mot à la transformation de A en I par raison de symétrie. Donc nous écrirons $L + A \rightleftarrows I$ c'est-à-dire finalement :

$$L + A \rightleftarrows A' + L'$$

Ainsi, nous pouvons dire : une certaine lumière L donnée en qualité et en quantité est capable de fournir à A le complément critique nécessaire pour sa transformation en A'. Une autre lumière L' est capable de fournir à A' le complément critique nécessaire pour sa transformation en A.

Du point de vue pratique, voici déjà un enseignement à retenir : nous apprenons qu'une lumière L' peut détruire ce qu'une lumière L a créé. Et si nous voulons favoriser la transformation $A \rightarrow A'$ et empêcher le retour $A' \rightarrow A$, il faudra soigneusement éviter la lumière L'. Précisons maintenant la qualité de ces lumières. Nous allons, en première analyse, supposer qu'elles sont monochromatiques. Soit ν la fréquence de L. Si un vibrateur absorbe de l'énergie de fréquence ν pour passer d'un état stationnaire A à un autre état I, nous penserons que c'est nécessairement par quanta $h\nu$. L'hypothèse la plus simple est donc que $W_I - W_A$ ou $\frac{\alpha}{N}$ est égal à $h\nu$. C'est une généralisation de la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein.

On peut aussi désigner la radiation de fréquence ν par sa longueur d'onde λ dans le vide, et le calcul donne pour λ une expression très simple : si α est exprimé en calories grammes, λ se trouve très approximativement exprimé en μ par la formule $\lambda = \frac{3.10^4}{\alpha}$. Pour fixer les idées, supposons une transformation où le complément critique α soit égal à 18700 calories. La longueur d'onde λ sera $\frac{3.10^4}{18700}$ soit environ $1^\mu,6$. Le complément de 18700 calories suppose une transformation dont le coefficient de vitesse varie entre 0° et 10° C dans le rapport de 1 à 2,7. C'est un cas tout à fait vraisemblable, un cas moyen, pourrait-on dire, et il nous montre une radiation critique située dans l'infra-rouge à l'octave grave du rouge.

La loi de Planck.

La fréquence critique ν étant donnée, la formule d'Arrhénius nous montre comment k doit augmenter quand la température s'élève. Mais, d'autre part, il n'est pas douteux que la probabilité pour qu'il y ait absorption du quantum $h\nu$ doit dépendre de l'intensité I_ν du rayonnement ν dans le milieu. Nous devons donc pouvoir ici préciser la relation qui lie I_ν avec T. C'est ce que n'a pas manqué de faire Jean Perrin. Il suppose qu'en toute vraisemblance la

probabilité k doit être de la forme (1) $k = \frac{SI_\nu}{B + I_\nu}$ B étant une constante indépendante de T. Il en tire :

$$\frac{I_\nu}{B + I_\nu} = e^{-\frac{\alpha}{RT}} \quad \text{ou} \quad I_\nu = \frac{B}{e^{\frac{\alpha}{RT}} - 1}$$

D'autre part il applique la condition de répartition trouvée par Wien : $I_\nu = n^2 \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$ où n est l'indice de réfraction du milieu, et où F doit être une fonction universelle. En identifiant les deux formes il trouve qu'on doit avoir $B = C\nu^3$ et $\alpha = H\nu$, C et H étant deux constantes universelles; si bien qu'on a finalement :

$$I_\nu = n^2 \frac{C\nu^3}{e^{\frac{H\nu}{RT}} - 1}$$

On démontre ainsi la célèbre formule de Planck (2). C'est un succès de la théorie, et il est tout à fait remarquable que la vitesse des réactions chimiques puisse ainsi servir à fixer la relation qui, dans un milieu en équilibre isotherme, lie l'intensité d'une radiation donnée à la température.

Catalyse et radiation.

Remarquons l'indice de réfraction n qui figure dans la formule de Wien, et, par suite, dans celle de Planck; il signifie, si l'hypothèse photochimique est générale, que nous devons trouver là une influence du milieu sur la vitesse de réaction. C'est sur ce point que Lewis a porté une attention toute particulière et nous lui devons sur ce sujet des remarques très intéressantes. D'après la loi de Planck, l'intensité de la radiation ν dans le milieu d'indice n à la température T est égale à l'intensité dans le vide multipliée par n^2. Mais, pour la densité d'énergie de la radiation, le multiplicateur devient n^3 et Lewis admet que la vitesse de réaction est proportionnelle à cette densité, elle est donc elle-même proportionnelle à n^3. Dès lors, au lieu de considérer les molécules dans le

(1) On a ainsi k proportionnel à I_ν pour les faibles intensités et k constant pour les très grandes intensités, c'est-à-dire les très hautes températures.

(2) La constante h de Planck est précisément $\frac{H}{N}$, N étant le nombre d'Avogadro $h = 6{,}6.10^{-27}$ C.G.S. $N = 65.10^{22}$.

vide ou dans un milieu raréfié ramenons-les au sein d'un solvant, et, si l'on veut, en présence d'un catalyseur. Imaginons que le solvant, ou le catalyseur qu'on y a dissous est justement capable d'absorber la fréquence ν. On sait que l'indice n est une fonction de ν qui varie beaucoup le long d'une bande d'absorption; déprimé pour les fréquences immédiatement supérieures à ν, il se relève au contraire considérablement pour les fréquences immédiatement inférieures. Aussi le catalyseur peut augmenter beaucoup la valeur de n et, à plus forte raison, celle de n^3. C'est là une hypothèse très ingénieuse et qui a suggéré à Lewis des essais de vérication intéressants. Par exemple, étudiant l'hydrolyse du sucre, il calcule qu'elle doit être activée par des radiations situées dans le premier octave de l'infra-rouge. Dans cette région du spectre on trouve des bandes d'absorption de l'eau et ces bandes sont renforcées (en même temps que déplacées légèrement) par la présence de certains électrolytes dissous. Parmi eux, l'acide chlorhydrique est un catalyseur très actif de l'hydrolyse. Or ses bandes d'absorption sont, précisément, de beaucoup les plus accentuées.

Perrin a discuté le raisonnement de Lewis. Il conteste la légitimité du facteur n^3 car c'est l'intensité (débit) de l'énergie qui doit être décisive pour la vitesse, et non pas la densité, mais, dit-il, même en admettant le facteur n^3 (au lieu de n^2), on ne trouve, dans le cas le plus favorable, du fait de la bande d'absorption, qu'un indice triplé, et, par suite, une vitesse de réaction multipliée au plus par 27. L'explication par l'indice du milieu serait insuffisante, au moins dans la plupart des cas. Mais Perrin suit la voie ouverte par Lewis et précise quelle peut être l'influence radiochimique du catalyseur. Supposons que ses molécules soient justement capables d'entrer en résonance à la fréquence ν active pour le sucre. Frappées par la lumière elles vibrent et, tant qu'elles n'ont pas atteint un état stationnaire (1), elles sont capables à leur tour de céder de l'énergie aux molécules de sucre, et cela de deux façons : 1° par rayonnement à distance. De la sorte elles ne peuvent guère modifier l'intensité I, que reçoit la molécule de sucre dans un espace supposé en équilibre isotherme. 2° Par une influence de voisinage. A l'instant d'un choc, c'est-à-dire quand les molécules se rapprochent à distance de rayon atomique, l'énergie vibratoire peut se transmettre par

(1) Même si elles atteignent un tel état, il est vraisemblable qu'elles le quittent tôt ou tard pour retomber à l'état initial avec émission de lumière.

un mécanisme différent, et passer, presque sans perte, d'une molécule à l'autre (1). Dans ces conditions les molécules du catalyseur deviendraient de véritables véhicules pour l'énergie de fréquence ν et elles ajouteraient leur influence multiple à celle de la radiation qui illumine tout le milieu (2).

Influence des chocs. Validité de la théorie.

Mais si nous cessons maintenant de considérer la molécule isolée dans le vide, si nous la ramenons au milieu des autres molécules, n'oublions pas que nous lui donnons la possibilité de recevoir aussi de l'énergie par les chocs. D'un premier examen Perrin avait conclu que dans la réaction unimoléculaire l'énergie de choc était de minime importance. En effet la vitesse de réaction ne change pas si l'on comprime dans le milieu des molécules indifférentes. La multiplication des chocs reste donc sans conséquence. Lindemann et Langevin ont montré que cet argument n'est pas décisif, car on peut bien supposer que le choc ne détermine pas sur-le-champ la transformation, il la prépare seulement en apportant à la molécule un tribut d'énergie qui la rapproche de l'état critique. Ajoutons à cela l'hypothèse que certains chocs peuvent détruire l'œuvre des chocs précédents et nous verrons que la concentration qui multiplie à la fois les bons et les mauvais chocs peut fort bien rester indifférente. Il n'en demeurerait pas moins vrai qu'il y a des chocs utiles et qui préparent la réaction.

Perrin s'est rallié à cette idée. C'est-à-dire qu'il admet, et nous admettrons aussi, qu'un choc puisse faire sortir la molécule d'un état stationnaire non rayonnant et lui communiquer de l'énergie vibratoire comme un coup de baguette peut faire résonner un diapason. Puis un nouveau choc peut survenir qui, s'il arrive à un moment opportun de la période, accroîtra l'amplitude de la vibration et ainsi, du fait seul de l'agitation thermique, sans faire intervenir aucun rayonnement, il serait possible de fournir à la molécule, en énergie de chocs, l'équivalent du quantum critique $h\nu$. Ce qu'il faut conclure de là, c'est que dans les phénomènes d'observation quotidienne où nous n'intervenons pas pour faire prévaloir l'une des deux formes d'énergie, les deux causes peuvent jouer à la fois. Combien serait précieuse pour nous la certitude de

(1) Par exemple on peut imaginer, comme l'a fait Francis Perrin, une action analogue à celle de l'inducteur d'une bobine de Ruhmkoff sur son induit.

(2) Ce serait aussi l'explication des phénomènes dits de sensibilisation photochimique.

pouvoir, selon notre volonté, donner la prépondérance à l'un des deux facteurs! L'influence des chocs n'est certainement pas celle que nous choisirons car nous n'avons pas de moyens d'action sur cette mêlée confuse sinon de l'apaiser en bloc en abaissant la température. Au contraire, nous pouvons espérer que les progrès de la physique nous permettront bientôt d'isoler à notre gré toutes les fréquences utiles et de prodiguer les énergies de radiation correspondantes (1).

Il y a encore une autre réserve à faire sur notre hypothèse primitive, et une retouche à y apporter. Nous avons supposé une molécule subissant une transformation unique sous l'influence d'une fréquence unique. Or, dans la réalité, nous avons des raisons de croire que la réaction, même unimoléculaire, peut s'accomplir par étapes successives. Il faudrait donc considérer non pas un seul état critique mais une suite d'états critiques, non pas une seule fréquence, mais une somme de fréquences.

Conclusions.

Toutes ces raisons rendent incertaines les preuves expérimentales directes qu'on a pu donner jusqu'ici pour ou contre la théorie (2). Mais, dira-t-on, une théorie qui n'est pas immédiatement vérifiable, n'est-elle pas comme une vision lointaine et prématurée des choses, comme une « anticipation » qui, pour le chercheur, reste actuellement dépourvue de valeur pratique? Tel n'est pas notre avis; nous croyons, au contraire, que la théorie photochimique va donner aux chimistes des moyens d'action tout nouveaux. D'abord la théorie des quanta leur apporte un nouveau mode de raisonnement et une nouvelle forme de pensée. Tandis que l'ancienne thermodynamique dominait la chimie du haut de lois algébriques très générales et très lointaines, l'énergétique nouvelle descend plus près de la matière et s'ajuste, pour ainsi dire, aux atomes et aux molécules. C'est déjà un bienfait incompa-

(1) La préparation photochimique de l'ozone est tout à fait caractéristique à cet égard. On sait qu'à très haute température l'oxygène s'ozonise, mais avec un très faible rendement. Le rendement s'élève, au contraire, si on éclaire l'oxygène à froid par de l'ultraviolet court, voisin de $0^{\mu},17$, en évitant les radiations destructives voisines de $0^{\mu},26$.

(2) Citons par exemple cette objection de Langmuir. La dissociation de PH^3 a été étudiée avec beaucoup de soin par Trautz. L'accélération thermique en est connue, et elle indiquerait une fréquence utile 10^{14} aux confins du violet visible. Or la réaction n'est nullement accélérée à la lumière du jour. Il est très vraisemblable que la dissociation se fait ici par degrés successifs.

rable; nous en sommes redevables à Einstein. Mais Lewis et Perrin vont plus loin que lui dans l'analyse de la réaction photochimique. Ils nous enseignent que la condition nécessaire de la réaction, c'est d'abord une absorption d'énergie vibratoire qui conduit le système jusqu'à un état critique, état d'où il retombe à un nouvel état stable en rayonnant de l'énergie à son tour. Et la notion de l'état critique ainsi conçue est pleine de conséquences. D'abord elle nous fait comprendre les conditions de la réversibilité et la relation qui existe entre deux lumières antagonistes. Nous savons que, pour isoler l'une des réactions, il faut exclure l'une des lumières. Et ceci réclame la revision d'un grand nombre de cas où l'action photochimique doit être possible et où, faute de cette précaution, elle a pu être méconnue.

Mais ensuite nous avons montré que l'état critique est caractérisé par une structure, et la théorie permet ainsi d'analyser dans leur mécanisme profond les relations de la structure et de l'énergie. C'est un progrès que nous désirions depuis longtemps. C'est vraiment là, nous pouvons l'affirmer, qu'est le germe fécond, riche en promesses d'avenir.

Nous avons même, dès à présent, assez de données pour orienter nos méthodes et jeter les bases d'une systématique. Montrons-le par un exemple. Considérons l'acétone et sa transformation en éthane et oxyde de carbone. Si l'on désigne par Q la quantité d'énergie qui serait nécessaire pour rompre la molécule d'acétone en $CO + 2(CH^3)$ et par Q' celle qui serait nécessaire pour rompre l'éthane en $2(CH^3)$, on trouve que les chaleurs de combustion de $CO + C^2H^6$ et de $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$ doivent précisément différer de Q-Q' (1). Ces chaleurs de combustion sont, respectivement, 440000 et 430000 calories. Donc $Q = Q' + 10000$. Mais déjà nous pouvons essayer d'évaluer Q'. Pour cela inspirons-nous de Fajans (*Berichte*, 1920); appliquant les équations de Thomsen au calcul des chaleurs de combustion des carbures d'hydrogène, il détermine les énergies de liaisons C-C et C-H en fonction de l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène et de la chaleur de sublimation du diamant. Si nous reprenons ces calculs en faisant état des données physiques les plus récentes (la chaleur de sublimation du diamant est 216000 calories d'après Wertenstein, *C. R.* 1923), nous trouvons que l'énergie de liaison entre carbones dans l'éthane est

(1) Un défaut de notre raisonnement c'est que nous ne tenons pas compte de la différence énergétique entre le radical (CO) détaché des deux (CH^3) et le gaz CO. D'après les calculs de von Weinberg (*Berichte*, 1920), cette différence serait négligeable.

voisine de 102000 calories. Ainsi le nombre que nous avons désigné par Q serait égal à 112000 calories. Tel serait l'ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour amener la molécule d'acétone à un état critique où elle puisse spontanément se résoudre en CO et C^2H^6. Si nous supposons qu'un seul quantum de lumière soit mis en jeu, nous calculons une longueur d'onde utile de $0^{\mu},2680$. Or il se trouve justement que Daniel Berthelot et Gaudechon ont réalisé cette décomposition photochimique de l'acétone (*C. R.*, 1910) et ils signalent qu'ils ont dû pour cela faire intervenir des longueurs d'onde plus courtes que $0^{\mu},30$. D'autre part, Victor Henri (*Etudes de photochimie*) a étudié l'absorption des rayons ultraviolets par l'acétone et trouvé un maximum pour $0^{\mu},27$. C'est presque la longueur d'onde que nous a donné notre calcul. Elle correspond à un quantum de 110000 calories. Nous ne nous abusons pas sur la rigueur de tels raisonnements mais nous croyons que ces rapprochements sont suggestifs, qu'ils doivent conduire à des discussions fécondes et que de proche en proche, les réactions s'éclairant les unes par les autres, on pourra, dans le détail des structures, discerner les énergies de liaison et dresser enfin une systématique générale.

Créer une photochimie méthodique et sûre voilà donc la tâche de demain. Pour le spectre visible et pour l'ultraviolet elle nous est dès à présent accessible. Pour l'infra-rouge la recherche sera plus difficile. Mais on peut espérer beaucoup des progrès de la physique, et le but est bien digne de nos efforts puisque c'est la connaissance de ces formes mobiles qui sont la condition même de toute réaction.

André Job.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 131. — La formation rythmique des précipités. Les anneaux de Liesegang; par M. C. K. JABLCZYNSKI.

(13.7.1923.)

E. Liesegang observa en 1896 un phénomène extrêmement intéressant (1). Lorsqu'il laissa tomber une goutte d'une solution à 50 0/0 de nitrate d'argent sur une plaque de verre, recouverte d'une couche de solution de gélatine à 5-10 0/0, additionnée d'un peu de chromate de potassium, il aperçut, après quelque temps, au lieu d'un précipité homogène, des anneaux concentriques d'un rouge foncé, formés de chromate d'argent. Les espaces entre les anneaux étaient incolores, privés de chromate d'argent. Ces anneaux ont été nommés « anneaux de Liesegang ». D'autres précipités, p. ex. le chlorure d'argent, le chromate de plomb, l'iodure de mercure, le bleu de Paris, donnent des anneaux pareils.

Ce phénomène éveilla d'une façon notoire l'intérêt des savants. E. Küster (2) démontra l'analogie entre la formation des anneaux de Liesegang et la formation annuaire des madrures dans les troncs d'arbres, et aussi avec la coloration des feuilles d'aloès, qui possèdent de belles lignes régulièrement distancées. Liesegang expliqua la structure des agates (3) par la pénétration de sels de fer dans un gel de silice et la précipitation rythmique des composés de fer sous la forme d'anneaux colorés.

Il est évident qu'un phénomène aussi intéressant exige une explication. W. Ostwald (4) admet un état de sursaturation :

(1) *Phot. Archiv.*, 1896, p. 321, et *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. **23**, p. 59; 1907, t. **59**, p. 444, ainsi que 1911, t. **75**, p. 371.

(2) E. Küster, *Uber Zonenbildung in colloidalen Medien.*

(3) E. Liesegang, *Uber Achate*, 1915, p. 118.

(4) *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. **23**, p. 365.

« Lorsque le nitrate d'argent passe par voie de diffusion au chromate, il se forme d'abord une solution sursaturée de chromate d'argent dont la concentration est toujours la même pour les zones équidistantes de la goutte de nitrate d'argent. Le changement de la sursaturation métastable en sursaturation instable a lieu en même temps sur toute la périphérie; c'est sur cette périphérie que le sel dissous commence à se précipiter entraînant avec lui tout son excès. » L'anneau se forme. Malheureusement cette explication fait naître plus de questions que le phénomène même de Liesegang: Je donnerai une explication dans la suite.

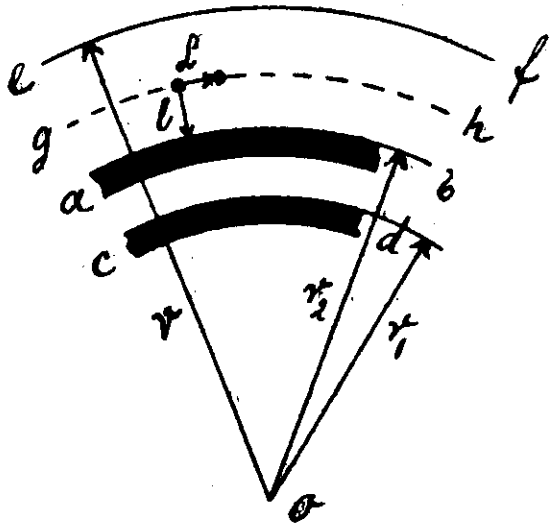
Morse et Pierce (1) ont été les premiers qui mesurèrent quantitativement le phénomène de Liesegang. Ils observèrent la formation rythmique de chromate d'argent dans des tubes de 0,5-1 mm. de diamètre. Les tubes étaient remplis d'une solution de gélatine, additionnée de chromate de potassium, et plongés dans une solution de nitrate d'argent. Les auteurs déterminaient ensuite le temps t de l'apparition de chaque raie et la hauteur h de raie à partir de la base du tube. L'équation $\frac{h}{\sqrt{t}} = K$ donnait une bonne stabilité pour K. Morse et Pierce s'appuyèrent dans leur raisonnement sur l'explication d'Ostwald, ce qui est, d'après moi, complètement superflu, car la même équation peut être obtenue en tenant compte exclusivement de la vitesse de diffusion du nitrate d'argent.

Dans ce travail je tâche de résoudre le problème de mesurer la vitesse de formation des anneaux sur une plaque et j'essaie d'interpréter mathématiquement le phénomène de Liesegang. Dans ce but j'ai employé une plaque de verre, posée absolument horizontalement, ayant aux coins quatre fils de cuivre de 0,2 mm. de diamètre. Je versais sur la plaque quelques cc. d'une solution de 5 0/0 de gélatine, additionnée pour chaque 100 cc. de liquide de 5 cc. d'une solution saturée de bichromate de potassium. Puis, je recouvrais d'une autre plaque, ayant au milieu une ouverture ronde de $3^{mm},50$ de rayon. Les fils de cuivre servaient à égaliser l'épaisseur de la couche de gélatine. Après la congélation je laissais tomber dans l'ouverture de la plaque supérieure quelques gouttes d'une solution à 50 0/0 de nitrate d'argent. Après 7-8 min. des anneaux réguliers concentriques commençaient à se montrer à 3-4 mm. de distance du bord de l'ouverture. Ce phénomène

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1903, t. 45, p. 589.

magnifique est facile à observer et à mesurer à l'aide d'un microscope.

Les particules les plus avancées d'$AgNO^3$, qui passent par voie de diffusion *du point O* (voir la fig.) dans la couche de gélatine, forment, en rencontrant le chromate de potassium, *une ligne distincte de démarcation ef*. Peu après, dans un moment facile à saisir, un brouillard rougeâtre apparaît sur la périphérie *gh* entre



ef et l'anneau *ab*. Ce brouillard croît rapidement et donne naissance à un nouvel anneau. J'observais à l'aide d'un microscope le moment *t* de l'apparition du brouillard, et je mesurais, formation faite, son rayon *r* à l'aide d'une chambre claire. L'erreur ne dépassait pas 0,02-0,05 mm. Les résultats se trouvent dans les tableaux suivants.

Afin d'expliquer la formation des anneaux de Liesegang je me base entièrement et exclusivement sur le phénomène de diffusion. Les anneaux apparaissent au fur et à mesure de la pénétration du nitrate d'argent; cette thèse permet *d'exprimer la vitesse de formation des anneaux par la vitesse de diffusion du nitrate d'argent.*

Admettons que dans le point O (voir la fig.) se trouve une solution de nitrate d'argent d'une concentration donnée et invariable C_0; la vitesse $\frac{dr}{dt}$, avec laquelle le nitrate dépassera le cercle *ef* au rayon *r* sera : 1° proportionnelle au coefficient de diffusion D du nitrate d'argent dans la gélatine; 2° proportionnelle à l'abaissement de la concentration du nitrate sur le rayon *r*, c'est-à-dire à

$\frac{dc}{dr}$ et 3° inversement proportionnelle à la section perpendiculaire du cercle, c'est-à-dire à $2\pi rs$, où s est l'épaisseur de la couche de gélatine. Il résulte donc :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{KD}{2\pi rs} \cdot \frac{dc}{dr} = -\frac{KD}{\pi s} \cdot \frac{dc}{dr^2} \qquad (1)$$

La constante K est le coefficient de proportionnalité. Cette équation se laisse simplifier pour de petites valeurs de rayons r :

$$\frac{dc}{dr^2} = \frac{C_2 - C_1}{r_2^2 - r_1^2} = \frac{C_0}{r^2} \qquad (2)$$

car dans le point O, $r_1 = 0$, ainsi que $C_1 = C_0$, par contre, sur la périphérie *ef* $r_2 = r$, ainsi que $C_2 = 0$. Il résulte des équations 1 et 2 :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{KDC_0}{\pi s r^2} \qquad (3)$$

et de là par intégration dans les limites de deux rayons r_1 et r_2 et des périodes correspondantes t_1 et t_2, on obtient :

$$\frac{r_2^3 - r_1^3}{t_2 - t_1} = \frac{3kDC_0}{\pi s} = A \text{ (1)} \qquad (4)$$

Si l'épaisseur de la couche de gélatine s reste la même et la concentration du nitrate d'argent C_0 est invariable, le côté droit de l'équation devient une grandeur constante $= A$.

En supposant que les anneaux se forment à mesure que le nitrate d'argent passe par voie de diffusion, j'applique l'équation 4 au phénomène de Liesegang, marquant, — comme ci-devant, — par t le moment de l'apparition de l'anneau et par r son rayon.

Je cite deux mesures (Tableaux I et II); la première rubrique des tableaux contient les N^os^ des anneaux; la deuxième, leurs rayons extérieurs; la troisième, la différence des temps $(t_2 - t_1)$ entre les moments d'apparition de deux anneaux voisins; la quatrième, la valeur calculée pour A.

18 anneaux apparurent sur la longueur $\Delta r = 2{,}650$ mm. dans le temps de $t' = 35{,}64$ minutes. La différence entre les rayons des deux premiers anneaux était de 0,101 mm., entre les deux derniers

(1) Si on applique le même raisonnement à la formation des raies dans les tubes, on obtient l'équation de Morge et Pierce $\frac{h}{\sqrt{t}} = {}^2K_t$.

TABLEAU I.

N° de l'anneau	r mm.	Sec. $(t_2 - t_1)$	A	B
L'ouverture....	3,50	»	»	»
1.	6,874			
		57,0	0,251	»
2.....	6,975			
		61,5	0,250	»
3.....	7,078			
		68,0	9,250	1,18
4.....	7,190			
		71,0	0,259	1,06
5.....	7,307			
		80,0	0,260	1,11
6.....	7,433			
		86,5	0,255	1,05
7.....	7,566			
		97,0	8,254	1,09
8.....	7,706			
		105,5	0,256	1,08
9.....	7,853			
		118,0	0,240	1,02
10.	8,004			
		128,5	0,247	1,11
11.....	8,165			
		138,5	0,241	1,03
12.....	8,330			
		150,5	0,257	1,14
13.....	8,511			
		166,5	0,252	1,06
14.....	8,700			
		179,5	0,248	1,03
15.....	8,893			
		193,5	0,254	1,07
16.....	9,095			
		214,0	0,246	1,05
17..... .	9,303			
		213,0	0,264	1,08
18.....	9,524			
	$\Delta r = 2,6500$ mm.	$t' = 2138,5''$ $= 35,64'$	0,252	1,07

0,147 mm. Les différences des temps $(t_2 - t_1)$ égalaient dans le premier cas 57 secondes, dans le deuxième 213 sec. La valeur de A est parfaitement stable quoique l'erreur de l'évaluation du rayon r des anneaux soit élevée à la troisième puissance dans l'équation (4). La valeur moyenne de A 0,252 introduite dans

l'équation (4) permet de calculer la période de temps écoulé entre l'apparition du premier et du dix-huitième anneau. Elle est égale à 2138″. La valeur observée = 2138,5″. La concordance est donc idéale.

TABLEAU II.

N° de l'anneau	r mm.	Sec. $(t_2 - t_1)$	A	B
L'ouverture....	3,50	»	»	»
1.....	6,868			
		60,5	0,225	»
2.....	6,965			
		63,5	0,249	»
3.....	7,072			
		68,5	0,244	1,11
4.....	7,181			
		74,5	0,247	1,08
5.....	7,299			
		82,5	0,251	1,11
6.....	7,425			
		91,5	0,237	1,04
7.....	7,556			
		97,0	0,242	1,06
8.....	7,689			
		108,5	0,239	1,08
9.....	7,832			
		119,5	0,238	1,08
10.....	7,984			
		128,5	0,237	1,05
11.....	8,139			
		140,5	0,235	1,07
12.....	8,301			
		150,0	0,247	1,10
13.....	8,477			
		162,5	0,241	1,03
14.....	8,656			
		177,5	0,239	1,07
15.....	8,841			
		189,5	0,247	1,08
16.....	9,037			
		204,5	0,245	1,05
17.....	9,238			
		224,0	0,248	1,07
18.....	9,451			
	$\Delta r = 2,583$ mm.	$t'' = 2143,0$ $= 35,72'$	0,242	1,07

Ici de même la valeur de A est stable. On ne peut donc pas douter que le phénomène de Liesegang repose sur la diffusion d'un corps

en réaction et que l'équation 4 est une expression exacte de cette conclusion.

Il existe encore une autre dépendance pour le moment purement empirique : calculons la surface des anneaux *a b c d* (voir la fig.) en ajoutant à l'anneau sombre d'Ag^2CrO^4 aussi la partie claire sans chromate d'argent. *La relation de ces surfaces sera constante* :

$$\frac{\pi r_3^2 - \pi r_2^2}{\pi r_2^2 - \pi r_1^2} - \frac{r_3^2 - r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} = B \qquad (5)$$

Autrement dit : *les surfaces des anneaux concentriques croissent en relation géométrique.* La grandeur B se trouve dans la cinquième rubrique des tableaux I et II ; la stabilité de B est évidente (1).

La totalité du phénomène de Liesegang est ainsi saisie de la manière la plus exacte. Étant donnés B et les rayons de deux premiers anneaux il est possible, en appliquant l'équation (5), de calculer le nombre d'anneaux x qui se formera sur un certain espace :

$$\frac{r_x^2 - r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} = \frac{B^{x-1} - B}{B - 1} \qquad (6)$$

Par exemple dans la mesure 1 pour $B = 1,07$, $r_1 = 6,874$ mm., $r_2 = 6,975$ mm. et $r_x = 9,524$ mm., on trouve le nombre des anneaux :

$$x = 18,\ 4$$

tandis qu'en réalité il y en a 18. A l'aide de A et de B il est possible de calculer la position et le moment d'apparition d'un anneau quelconque ; le centième anneau, p. ex., apparaîtra (dans la mesure 1) après 43 heures en comptant à partir de l'apparition de l'anneau N° 1 et à la distance de $r_{100} = 34$ mm.

Quoique les deux équations 4 et 5 mentionnées ci-dessus embrassent quantitativement le phénomène examiné, elles n'expliquent pas le mécanisme de la formation des anneaux. L'opinion précitée d'Ostwald est douteuse n'étant pas appuyée par des expériences. J'essaierai d'exposer ma propre hypothèse, basée sur les propriétés des colloïdes de deuxième ordre (2).

(1) L'équation analogue $\frac{h_2}{h_1} = K_2$ peut être appliquée aux mesures de Morce et Pierce et permet d'obtenir une bonne constance de la valeur K_2.

(2) C. K. Jabłczyński. Les colloïdes de deuxième ordre. *Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 1392.

J'ai attribué la formation de l'opacité des colloïdes de deuxième ordre à l'accroissement des grains par suite de la diffusion de la substance des grains petits aux grains plus gros. Le chlorure d'argent, p. ex., précipité, aussi bien en présence de gélatine, que sans elle, se trouble *graduellement* sans intermittences ni sauts, ce qui exclue la possibilité d'états métastables. J'ai exécuté avec Mlle Klein des mesures sur la formation de l'opacité dans un précipité de chromate d'argent dans la gélatine, en présence d'un excès d'$AgNO^3$, c'est-à-dire dans des conditions sensiblement les mêmes que dans la zone *efab* pendant la formation des anneaux concentriques. Dans ce but nous préparâmes une solution à 1 0/0 de gélatine pure. On additionnait 10 cc. de cette gélatine de 2 cc. d'eau et de 5 cc. de solution 0,025 norm., 1/4 $(NH^4)^2Cr^2O^7$, et on versait promptement ce liquide dans une éprouvette contenant 5 cc. d'une solution *x* normale d'$AgNO^3$. Cette éprouvette était munie, comme dans les mesures antérieures, d'une raie noire sur fond blanc. Une série d'éprouvettes pareilles fut placée dans un thermostat à la température de 25° C, et on observa le temps de la disparition de la raie. La couleur du liquide, jaune au début, passait par l'orange jusqu'au rouge, et devenant de plus en plus opaque recouvrait enfin la raie. On observait les mêmes changements de couleur pendant la formation des anneaux concentriques du phénomène de Liesegang. Tous ces liquides étaient des *colloïdes par excellence*; l'augmentation de l'opacité chez eux était graduelle, *on ne pouvait observer une formation brusque du précipité*. Cette expérience permet de douter de la justesse de l'explication d'Ostwald, basée sur les états métastables.

La vitesse de la formation du trouble pour le chromate d'argent est présentée dans le tableau III.

TABLEAU III.

x norm. $AgNO^3$....	0,025	0,026	0,028	0,030	0,035	0,040	0,050
t minutes.....	24,5	25	33	13	5,25	1,75	0,5

Le cours de la ligne est foncièrement le même que pour AgCl, AgBr, $PbCrO^4$, etc.; au commencement, — pour de petits excès d'$AgNO^3$, — la ligne monte; puis, pour de plus grands excès, elle tombe. La marche de cette ligne indique, qu'entre la formation des solutions colloïdales d'AgCl, $PbCrO^4$ d'un côté et Ag^2CrO^4 de

l'autre, il n'y a pas de différence fondamentale; autrement dit, que les grains de chromate d'argent grossissent dans une solution colloïdale *graduellement* sans passer par des solutions métastables.

Ces conclusions nous mènent au mécanisme suivant de la formation des anneaux. Sur l'espace de front *ef* le chromate d'argent se précipite en forme de très petits grains; aussitôt les plus gros d'entre eux se mettent à pousser aux dépens des plus petits. En passant de la périphérie *ef* à l'anneau *ab* on devrait rencontrer des grains toujours plus gros. Mais en même temps les *gros* grains de l'anneau *ab* privent de chromate d'argent les grains voisins. Deux processus ont lieu alors en dedans de l'espace *ef ab*. Ce *grossissement* des grains par suite de la diffusion entre eux et leur *diminution* à cause de la diffusion de l'$AgCrO^4$ à l'anneau. Sur la périphérie *gb*, où la distance moyenne L entre les grains sera plus petite que leur distance *l* de l'anneau, c'est-à-dire pour la condition $L < l$, le premier procès sera évidemment prédominant : les grains grossiront jusqu'au moment de la formation d'un trouble (brouillard rouge); un nouvel anneau apparaît.

Il est facile d'en déduire comme deuxième conséquence que les distances entre les anneaux grandissent à mesure qu'ils s'éloignent du centre O. Evidemment, plus *r* est grand, d'autant la concentration d'$AgNO^3$ devient plus faible; la distance L entre les grains augmente, ce qui entraîne l'augmentation de *l*.

Le phénomène de Liesegang éveilla un grand intérêt, mais, à l'exception des mesures de Morse et Pierce, on se contentait seulement de comparaisons, sans effectuer des mesures exactes. C'est E. Küster (*loc. cit.*) qui associe le phénomène de Liesegang et la formation des anneaux annuels dans les arbres. On peut maintenant vérifier quantitativement cette supposition à l'aide de l'équation (4), en prenant : $t_2 - t_1 = 1$ année; alors :

$$r_2^3 - r_1^3 = R \qquad (6)$$

J'ai mesuré les rayons *r* sur deux sections *de chêne* (Quercus) et *d'acacia* (Robinia pseudo-acaccia). Comme leurs anneaux ne sont pas disposés très régulièrement, je fis les mesures sur trois diamètres différents du même tronc. Je calculais la moyenne arithmétique de six nombres obtenus pour chaque *r*. Par ex. pour l'anneau N° 4 (chêne), tableau IV, j'obtins les nombres suivants : $r = 30,9$; 32,0; 32,8; 29,5; 33,4 et 30,5 ou, en moyenne : 31,52mm. Dans les deux tableaux ci-joints, la première rubrique indique les N^{os} de l'anneau; la deuxième, la moyenne de son rayon; la troi-

sième, la grandeur A d'après l'équation (6), et enfin la quatrième, la grandeur B d'après l'équation (5).

TABLEAU IV. — *Le chêne* (*Quercus*).

Le N° de l'anneau	r mm.	$A \times 10^{-3}$	B
1.....	21,37	»	»
2.....	24,65	5,21	»
3.....	28,22	7,50	1,25
4.....	31,52	8,75	1,05
5.....	34,83	10,95	1,11
6.....	38,23	13,61	1,14
7.....	41,18	13,91	0,94
8.....	43,48	12,43	0,84
9.....	46,53	18,58	1,40
			1,10

TABLEAU V. — *L'Acacia* (*Robinia pseudo-acaccia*).

Le N° de l'anneau	r mm.	$A \times 10^{-3}$	B
1.....	25,87	»	»
2.....	29,42	8,13	»
3.....	32,90	10,16	1,10
4.....	36,35	12,42	1,05
5.....	39,50	13,60	1,00
6.....	41,73	11,01	0,75
7.....	43,88	11,86	1,03
8.....	45,73	11,13	0,89
9.....	47,72	12,97	1,13
10.....	50,42	19,80	1,42
11.....	53,08	21,10	1,04
12.....	55,77	24,00	1,07
13.....	58,08	22,40	0,89
14.....	60,05	20,80	0,90
15.....	62,60	28,50	1,32
16.....	65,00	29,40	0,98
			1,04

La grandeur A augmente d'une manière qui n'éveille pas de doute; nous en concluons que l'équation 6 (ev. 4) ne s'applique pas aux anneaux d'arbres, et que l'analogie entre le phénomène de Liesegang et la croissance de l'arbre n'est que superficielle, non basée sur des prémisses théoriques communes.

La valeur B conserve une certaine stabilité dans les tableaux IV et V. Cela n'autorise pourtant pas à faire d'autres conclusions que celles que l'accroissement annuel de l'arbre s'élève en proportion géométrique, cela veut dire que chaque année suivante donne pour le chêne une augmentation de 10 0/0 et pour l'acacia de 4 0/0 en comparaison avec l'année précédente, ce qui est clair sans l'aide des anneaux de Liesegang.

C'est d'une autre façon que se présente la formation des agates. Ici réellement Liesegang (*loc. cit.*) peut avoir complètement raison, en comparant le phénomène de la disposition rythmique du chromate d'argent dans la gélatine à la formation des anneaux dans les agates. Au lieu de gélatine le milieu colloïdal serait formé par le gel de silice, et au lieu du nitrate d'argent ce seraient les composés de fer, qui, précipités d'une façon rythmique, donneraient des anneaux colorés.

Varsovie, Université : Institut de chimie minérale.

N° 132. — L'action protectrice des substances antioxygènes contre l'action altérante de la lumière sur les fibres teintes; par A. GILLET.

(1.10.1923.)

M. P. Sisley, dans une note parue dans le numéro de juillet de la *Revue générale des matières colorantes*, formule certaines revendications de priorité concernant des recherches que j'ai faites sur le sujet, recherches dont les premiers résultats ont été publiés d'autre part (1). La publication de la note de M. Sisley dans le numéro d'août du présent *Bulletin*, m'oblige à y reproduire aussi ma réponse, parue dans le numéro d'août de la *Revue des matières colorantes*.

Malgré tout notre désir de ne pas nous engager dans une polémique stérile, et bien que nous comptions surtout sur la présentation de nos résultats (2), nous nous croyons obligés de répondre à M. Sisley, quand il assure, après avoir reconnu l'intérêt de nos

(1) En collaboration avec M. F. Giot, *C. R.*, 1923, t. 176, pp. 1402, 1558 et 1894, (mai-juin 1923).

(2) En cours de publication dans la *Revue des matières colorantes*.

expériences, « qu'elles ne présentent pas le caractère de nouveauté que semblent leur attribuer leurs auteurs » (1).

S'il nous avait signalé qu'une de nos expériences avait déjà été publiée par lui, nous nous serions empressés de lui en donner acte. Or, il n'en est rien : aucune n'a été l'objet d'une publication antérieure. Si je l'ai bien comprise, la phrase de M. Sisley est de nature à faire croire au lecteur qu'il nous reproche de n'avoir pas fait état de certaines de ses expériences : or celles qu'il rappelle n'ont été publiées nulle part, qu'elles soient restées consignées dans les cahiers de laboratoire, ou enfermées dans des plis cachetés qui n'ont pas encore été l'objet d'une procédure régulière d'ouverture. En confirmant cette constatation, M. Sisley reconnaîtra lui-même, sans doute, qu'il n'a pas voulu dire qu'il existe une antériorité *de fait* à nos expériences (2).

Mais, pourrait-on dire, manifestement sans objet en ce qui concerne le détail des expériences, la revendication vise sans doute la conduite générale du travail? Elle ne s'y justifie pas davantage : nous connaissions les travaux de M. Sisley (3), nous y avons fait allusion dans la première des notes présentées à l'Académie des Sciences (4), nous y renvoyons à diverses reprises dans notre mémoire. Nous nous plaisons à rendre hommage ici à leur grand intérêt. Mais nous n'avons pu y puiser ni le point de départ, ni l'objet, ni les principes directeurs, ni les résultats de nos recherches.

Le point de départ en est l'idée d'*arrêter le phénomène d'autoxydation*, qui est dans la grande généralité des cas la cause de la décoloration des fibres teintes, *en utilisant le « pouvoir antioxygène »*. On sait que MM. Moureu et Dufraisse ont donné ce nom à la propriété qu'ils ont découverte et que possèdent les réducteurs dans des conditions déterminées et bien délimitées

(1) Ce *Bulletin*, août 1923, t. **33**, p. 1079. Voir aussi le compte rendu de la séance du 23 juin de la section lyonnaise.

(2) Il va sans dire que nous faisons absolue confiance à M. Sisley quant au rappel de ses anciens essais, fort intéressants d'ailleurs. Où nous ne pouvons le suivre, c'est lorsqu'il pense que ces essais, tels qu'il les rappelle, enlèvent aux nôtres leur caractère de nouveauté.

(3) N'ayant pas lu le texte du brevet de la Société italienne, cité par M. Moureu et par M. Sisley, nous ignorions que ce dernier ait essayé l'acide hydroquinone-sulfonique. Mais il n'était pas besoin de connaître l'application sur soie de cet acide pour penser à l'appliquer sur laine : l'un comme l'autre nous avons suivi la première idée de tout chimiste coloriste voulant fixer une molécule sur fibre animale : nous l'avons sulfonée.

(4) *C. R.*, t. **176**, p. 1402, *loc. cit.*

pour chacun d'eux : ils empêchent pratiquement l'oxydation, par l'oxygène de l'air, d'autres substances oxydables. Dans un temps donné, une proportion de « corps antioxygène » parfois très faible empêche la fixation sur un corps autoxydable de grandes quantités d'oxygène : quantités hors de proportion avec celles qui suffiraient à la destruction totale de l'antioxygène protecteur, si ce dernier bornait son action à accaparer l'oxygène pour son compte; l'antioxygène ne semble guère, pendant ce même temps, subir d'autre transformation que celle qui est due à son altérabilité propre (1).

Ce point de vue est tout autre que celui de M. Sisley qui pensait sans doute, comme tous les chimistes avant MM. Moureu et Dufraisse, à empêcher l'oxydation en *fixant* tout l'oxygène, disponible au contact de la matière oxydable, par sa combinaison avec un réducteur plus puissant qui le prît pour son compte.

Notre but fut de vérifier notre idée première, d'en poursuivre l'application à l'accroissement de solidité à la lumière des colorants sur toutes fibres, tant végétales (coton), qu'animales (laine). Nous nous sommes efforcé, dans ces premières recherches, d'éclairer le terrain sur la plus grande étendue possible : rôle du pouvoir antioxygène des fonctions polyphénol ou fonctions dérivées existant dans la molécule du colorant, en rapport avec la solidité spécifique à la lumière; comparaison des effets protecteurs du meilleur phénol antioxygène, — l'hydroquinone, — sur le plus grand nombre possible de colorants de toutes classes et de tous procédés (2); relation entre le pouvoir antioxygène des réducteurs et les cas connus de protection par des substances ajoutées sur la fibre (sels de cuivre, etc.).

Nos principes directeurs furent ceux de MM. Moureu et Dufraisse dans leurs études des antioxygènes, et ceux de M. Camille Gillet, dans son cours de chimie de la teinture (3).

Quant à nos résultats, nous les croyons de nature à justifier l'entière nouveauté de nos recherches. Nous avons pu, en effet (4) :

a) Établir une relation qualitative entre la solidité du colorant à la lumière et la présence dans sa molécule d'une fonction dérivée du diphénol ortho ou para;

(1) Au contraire, on observe même une protection réciproque de l'antioxygène par le corps qu'il protège.

(2) L'étude des colorants à mordants n'a pas été abordée.

(3) Professé à l'École supérieure des textiles de Verviers; inédit. Voir les publications de C. Gillet.

(4) Voir *C. R.*, *loc. cit.*, et *Revue générale des matières colorantes*, septembre 1923.

b) Démontrer indirectement par l'expérience, la grande généralité du caractère d'autoxydation de la décoloration par la lumière. Secondairement, nous tenons ici un moyen de déceler les exceptions et d'en faciliter l'étude. L'exception apparente des colorants basiques forts (non protection par l'hydroquinone) s'explique tout naturellement : les antioxygènes deviennent accélérateurs d'oxydation en milieu basique;

c) Découvrir la valeur protectrice des antioxygènes contre la dégradation par la lumière des colorants suivants : groupés de l'éosine et du triphénylméthane sur laine; tous les colorants directs (substantifs) pour coton; un colorant de cuve (le seul qui ait été essayé);

d) Démontrer que l'action protectrice des sels cuivriques contre cette dégradation est due à la présence sur la fibre d'un sel cuivreux, formé par réduction du sel cuivrique par le colorant. Et découvrir en même temps l'action antioxygène effective des sels cuivreux dans ce cas (1).

Après les travaux de MM. Moureu et Dufraisse, et après nos propres recherches, — mais après ces découvertes seulement, — nous sommes prêts à reconnaître avec M. Sisley que les cas de protection par la thiocarbamide et des substances analogues (protection observée par cet auteur parmi des effets de ces substances qu'il considérait encore, en 1922, comme « déconcertants »), sont des résultantes bien caractérisées du pouvoir antioxygène.

C'est de même un effet antioxygène que M. Sisley a utilisé — sans en saisir toute la portée, faute d'en connaître le mécanisme exact, — en protégeant par l'hydroquinone les sels stanneux fixés sur soie contre l'oxydation en sels stanniques (et indirectement la soie chargée contre les effets destructeurs de ces sels stanniques). Il existe de même un grand nombre de cas bien plus anciens d'applications empyriques non expliquées du pouvoir antioxygène. MM. Moureu et Dufraisse en ont signalé quelques-uns dans leurs récentes publications. Je me bornerai à ajouter ici l'exemple du « pyrolignite » de fer, bien connu des chimistes coloristes. On sait que la solution d'acétate ferreux pur est très oxydable à l'air, alors que la solution préparée dans les mêmes conditions avec de l'acide « pyroligneux », est au contraire assez stable. Cette curieuse différence est due au pouvoir antioxygène des phénols contenus

(1) Dans sa conférence de 1922, M. Sisley rappelle qu'il a beaucoup étudié cette question, et reconnaît lui-même n'avoir pu encore la tirer au clair. Nos expériences sont bien nouvelles, et différentes de celles de M. Sisley, puisqu'elles nous ont conduit à l'explication cherchée.

dans les impuretés de l'acide pyroligneux (acide acétique impur provenant de la distillation sèche du bois). Nous avons pu en effet stabiliser par l'hydroquinone une solution légèrement acide d'acétate ferreux pur.

Pour terminer, persuadé que l'exposé de nos recherches publiées d'autre part sera le meilleur argument qui puisse convaincre M. P. Sisley lui-même de la nouveauté de nos expériences, — je ne puis m'empêcher d'exprimer une fois de plus le regret que j'ai d'entrer en contradiction avec un savant spécialiste de cette valeur. Je me permets de faire appel à l'esprit d'entente qui doit, selon moi, unir autant qu'il est possible tous les chercheurs consciencieux : tous, nous manquons du recul suffisant pour pouvoir apprécier nous-mêmes, d'une manière assez objective, les mérites relatifs de nos recherches.

N° 133. — Recherches concernant l'action des acides chromisulfuriques et ferrisulfurique sur la décomposition de l'eau oxygénée ; par M. J. POIZAT.

(20.6.1923.)

La décomposition de l'eau oxygénée a fait l'objet de très nombreux travaux depuis Thénard.

Je signalerai seulement ceux qui ont un certain rapport avec mes recherches.

Georges Lemoine a étudié, parmi beaucoup d'autres, l'action de la chaleur (1) et l'action des acides sulfurique et chlorhydrique (2).

« Avec de l'eau oxygénée suffisamment diluée, donnant de 200 à 15 fois son volume d'oxygène, la vitesse de décomposition suit sensiblement la loi des réactions monomoléculaires. »

« L'influence de l'acide (sulfurique ou chlorhydrique) est nettement retardatrice même avec quelques dix millièmes en poids dans le volume total du liquide. Il semble qu'on peut la rattacher à l'affinité des acides pour l'eau. »

M. J. Duclaux a fait un exposé d'ensemble des résultats concordants de ses expériences et de celles de J. von Bertalan et de van L. Bohnson sur la catalyse de l'eau oxygénée par les sels ferriques (3).

M. Duclaux et van L. Bohnson ont étudié l'action du chlorure

(1) *Journ. Chim. Phys.*, 1914, t. 12.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1916, t. 19.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, n° 10 d'octobre 1922.

ferrique. Von Bertalan a opéré avec les sulfates ferreux et ferrique.

La décomposition de l'eau oxygénée est activée par les sels ferriques. La réaction est monomoléculaire dans tous les cas. M. Duclaux et van Bohnson ne présentent que des hypothèses en ce qui concerne le mécanisme des réactions. Ils n'ont isolé aucun composé intermédiaire. L'objet de mes recherches a été de déterminer l'influence de l'action des acides chromisulfuriques et de l'acide ferrisulfurique sur la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée.

Les acides chromisulfuriques et l'acide ferrisulfurique dont je me suis servi pour faire ces expériences ont été obtenus en suivant exactement les modes de préparation indiqués par M. Recoura (1).

Les acides employés étant dédoublés par l'eau plus ou moins rapidement, je ne pouvais utiliser leurs solutions préparées à l'avance.

J'ai donc employé ces acides à l'état solide, en poudre très fine que je dissolvais dans l'eau oxygénée au moment de l'expérience.

Je désignerai, pour abréger, par l'expression M/*n* une solution contenant une molécule gramme pour *n* litres de solvant.

Température. — J'ai d'abord opéré à 25° comme l'avait fait M. Duclaux. Cette température est insuffisante pour les actions des acides chromisulfuriques; elle n'a été utilisée que pour les actions de l'acide ferrisulfurique. J'ai fait agir les acides chromisulfuriques à 65° sur le perhydrol (2) et à 88° sur l'eau oxygénée à 10 volumes. Cette dernière température de 88° était difficile à obtenir et à maintenir. Je ne disposais pas de régulateur de pression du gaz.

Le perhydrol, additionné d'acide, était placé dans des tubes à essais, partiellement immergés dans un thermostat, à raison de 1 cc. de liquide par tube; chaque tube était coiffé d'une petite bille afin d'éviter l'introduction des poussières sans gêner le départ d'oxygène.

Les décompositions de l'eau oxygénée ont été suivies par des dosages au $KMnO^4$ en solution N/10 (coefficient 0,9941).

Pour ces dosages, le contenu de chaque tube retiré du thermostat était étendu à 100 cc. sur lesquels il était prélevé 10 cc.;

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1895, t. 4, p. 494 et 8e série, 1907, t. 11, p. 263.
(2) Eau oxygénée à 111 volumes.

de sorte que la quantité de permanganate utilisée chaque fois correspondait à $0^{cc},1$ du liquide étudié. Du dédoublement des acides devait nécessairement résulter une double action sur l'eau oxygénée.

En effet, les travaux antérieurs déjà cités, faisaient prévoir une action décomposante, celle du sulfate et une action stabilisante, celle de SO^4H^2. Mais il n'était pas possible de savoir d'avance laquelle de ces deux actions contraires serait prépondérante.

Enfin, il y avait lieu de tenir compte de l'action de la chaleur seule, dans les conditions des expériences.

Je l'ai examinée à 65° pour les trois variétés d'eau oxygénée employées : eau à 10 volumes, à 111 et à 114 volumes. Ayant surtout fait usage d'eau à 10 volumes et à 111 volumes, je ne rapporterai ici que les résultats des expériences faites sur l'action de la chaleur concernant ces deux produits.

L'action de la chaleur seule est très faible sur l'eau oxygénée à 10 vol. Au bout de 10 heures, la quantité décomposée est environ 10 0/0.

Avec l'eau oxygénée à 111 vol., la décomposition est d'environ 10 0/0 au bout de 9 heures. La constante de vitesse de la réaction qui est monomoléculaire est 0,00008.

Action des acides chromisulfuriques.

L'action de l'acide chromisulfurique a été seule étudiée sur l'eau oxygénée à 10 volumes.

A 25°, l'action d'une solution M/2000 est insensible.

A 65°, la décomposition est très faible avec une solution M/1000; elle est de 10 0/0 en 8 heures (à peu près comme sous l'action de la chaleur seule).

L'action décomposante et l'action stabilisante paraissent s'équilibrer sensiblement.

A 88°, la décomposition est énergique; la demi-décomposition a lieu au bout de 3 heures avec une solution M/1000. (Dans cette solution, il y a 2 parties d'acide pour 100 d'eau oxygénée).

L'action sur l'eau oxygénée à 111 vol. a été étudiée à 65°. Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants pour les trois concentrations M/50, M/100 et M/200.

Dans ces tableaux, le temps, exprimé en minutes, figure dans la 1re colonne; dans la 2e colonne se trouvent les quantités x d'eau oxygénée décomposée; enfin, dans la dernière colonne sont inscrits les produits par 10^6 des valeurs de la constante de vitesse

Acide chromisulfurique.

Temps	Solution M/50 ($a = 32,385$)			Solution M/100 ($a = 32,64$)			Solution M/200 ($a = 31,96$)		
	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K
30	9,18	23,205	4825	7,65	24,99	3866	3,74	28,22	1802
60	14,62	17,765	4391	10,88	21,76	2935	7,14	24,82	1830
90	17,68	14,705	3810	13,685	18,955	2622	9,01	22,95	1598
120	19,805	12,58	3422	16,15	16,49	2471	10,54	21,42	1448
150	21,845	10,54	3250	17,935	14,705	2309	12,325	19,635	1411
180	23,545	8,84	3133	19,89	12,75	2268	14,28	17,68	1429
210	24,395	7,99	2894	»	»	»	15,98	15,98	1433
240	25,50	6,885	2802	22,61	10,03	2135	18,19	13,77	1523
300	»	»	»	23,97	8,67	1919	18,70	13,26	1273
330	27,965	4,42	2630	24,99	7,65	1910	19,38	12,58	1227
360	28,135	4,25	2450	»	»	»	20,995	10,965	1290
390	28,56	3,825	2379	25,245	7,395	1653	21,08	10,88	1200

Acide chromidisulfurique.

Temps	Solution M/50 ($a = 32,725$)			Solution M/100 ($a = 31,87$)			Solution M/200 ($a = 32,47$)		
	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K
30	»	»	»	0,85	31,02	391	»	»	»
60	»	»	»	»	»	»	1,19	31,28	270
90	»	»	»	3,48	28,39	558	»	»	»
120	7,56	25,16	951	4,93	26,94	608	3,65	28,82	432
180	9,18	23,54	795	6,97	24,90	596	4,59	27,88	367
210	»	»	»	»	»	»	5,10	27,37	353
240	»	»	»	9,52	22,35	642	»	»	»
300	13,34	19,38	758	»	»	»	7,65	24,82	388
330	»	»	»	11,22	20,65	571	»	»	»
360	15,04	17,68	743	11,64	20,23	548	9,18	23,29	400
420	16,74	15,98	741	13,34	18,53	561	9,77	22,70	370
450	18,10	14,62	777	»	»	»	»	»	»
480	19,12	13,60	794	14,11	17,76	529	9,60	22,87	317
510	19,63	13,09	780	»	»	»	»	»	»
540	»	»	»	16,40	15,47	581	11,22	21,25	341

Acide chromitrisulfurique.

Temps	Solution M/50 ($a = 31.20$)			Solution M/100 ($a = 31,87$)			Solution M/200 ($a = 32,64$)		
	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K
60	0,85	30,35	200	1,53	30,34	356	1,19	31,45	268
120	2,81	28,39	340	3,06	28,81	357	2,04	30,60	233
180	4,42	26,78	368	4,08	27,79	330	»	»	»
240	5,86	25,34	376	»	»	»	»	»	»
300	»	»	»	»	»	»	5,52	27,12	268
360	8,67	22,53	392	6,54	25,33	277	6,54	26,10	286
420	9,26	21,94	364	8,07	23,80	302	7,65	24,99	276
480	10,97	20,23	392	9,18	22,69	307	7,48	25,16	236
540	11,90	19,30	386	»	»	»	7,82	24,82	220
570	»	»	»	11,05	20,82	325	9,18	23,46	251
600	12,41	18,79	367	12,15	19,72	347	»	»	»
630	14,11	17,09	414	»	»	»	»	»	»

Acide ferrisulfurique.

Temps	Solution M/100 ($a = 32,64$)			Solution M/200 ($a = 32,13$)			Solution M/300 ($a = 32,13$)		
	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K	x	$a - x$	10^6 K
30	4,42	28,22	2106	1,53	30,60	706	0,765	31,365	349
60	6,885	25,755	1881	3,06	29,07	724	1,36	30,77	323
90	8,67	23,97	1490	4,25	27,88	685	2,125	30,005	330
120	10,20	22,44	1356	5,18	26,95	636	2,38	29,75	279
150	11,475	21,165	1254	6,29	25,84	631	2,805	29,325	264
180	»	»	»	7,31	24,82	623	3,635	28,495	289
210	»	»	»	8,33	23,80	621	4,25	27,88	293
240	16,235	16,405	1244	9,18	22,95	609	4,59	27,54	279
270	17,255	15,385	1210	9,77	22,36	583	»	»	»
300	18,275	14,365	1188	»	»	»	»	»	»
330	19,295	13,345	1177	»	»	»	»	»	»
360	20,315	12,325	1175	»	»	»	6,29	25,84	263
390	21,25	11,39	1172	13,94	18,19	633	6,80	25,33	265
420	»	»	»	14,87	17,26	612	7,225	24,905	263
450	»	»	»	15,13	17,00	615	7,395	24,735	253

K calculées en supposant la réaction monomoléculaire, c'est-à-dire d'après la formule :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} \quad (1)$$

où a est la quantité initiale du corps à décomposer (H^2O^2).

En ce qui concerne l'acide ferrisulfurique, son action a été étudiée à 25° sur l'eau oxygénée à 111 volumes avec les concentrations M/100, M/200 et M/300.

Comme on le voit, d'après ces tableaux, le coefficient de vitesse K diminue au fur et à mesure que les réactions progressent. Ce fait est dû, ainsi qu'on l'a déjà fait observer, à la dissociation progressive, plus ou moins rapide, des acides complexes en leurs constituants acide sulfurique et sulfates chromique ou ferrique, ces derniers corps subissant eux-mêmes une hydrolyse plus ou moins avancée.

En ce qui concerne l'acide ferrisulfurique, il est difficile de constater son action propre sur la décomposition de H^2O^2 à cause de la rapide dissociation de cet acide quand on le dissout dans l'eau; l'action catalysante positive qu'on observe dans ce cas est due surtout au sulfate ferrique résultant de la dissociation de l'acide ferrisulfurique et cette action va nécessairement en diminuant avec le temps, puisque le sulfate ferrique subit lui-même une hydrolyse dans sa solution aqueuse.

N° 134. — Recherches sur les métaphosphates (note préliminaire), par M. Paul PASCAL.

(8.9.1923.)

I. État actuel de la question.

Il y a peu de chapitres de chimie minérale dont la confusion dépasse celle de l'histoire des métaphosphates. Chaque travail nouveau infirme souvent une partie des résultats antérieurs, apporte des faits difficiles à classer, et le trouble s'accroît du fait que la nomenclature conservée ne s'accorde pas toujours chez certains auteurs avec le degré de polymérisation admis pour les différents acides métaphosphoriques.

On est en droit de se demander si cette situation n'est pas le

(1) Pour abréger quelque peu les calculs assez longs, j'ai employé les logarithmes vulgaires; les valeurs de K seraient donc à multiplier par 2, 3.

résultat d'une erreur profonde de méthode ou de l'association trop disparate des méthodes modernes avec des traditions déjà disparues.

Après la découverte, par Graham (1), de l'acide métaphosphorique, Fleitmann (2) a étudié plusieurs séries de métaphosphates, qu'il a rattachés à autant d'acides métaphosphoriques polymères $(PO^3H)^n$, en se basant pour les classer sur la composition de leurs « sels doubles ». Il ne se demanda d'ailleurs pas, comme il était naturel de son temps, si les sels doubles étaient le produit de la substitution de plusieurs métaux à l'hydrogène d'un même acide condensé, ou le produit de l'association moléculaire de deux métaphosphates plus simples.

On a fait justice de ce mode trop simpliste de diagnose des constitutions, qui forcerait à admettre également l'existence d'acides polysulfuriques, polychlorhydriques, polyacétiques..., mais la plupart des auteurs venus à la suite, même ceux qui ont cherché la solution du problème dans un esprit nettement physico-chimique, ont conservé pour les métaphosphates les critères de Fleitmann, sans doute parce qu'ils y trouvaient le seul argument à invoquer pour classer les nombreux sels vis-à-vis desquels les méthodes physico-chimiques se révélaient inopérantes.

Tammann (3), partant encore du même principe, n'a fait que compliquer la question, et, sur la foi d'analyses de sels argentiques et sodiques, a cru avoir préparé les sels des acides déca et tétradécamétaphosphoriques. Mais ses analyses comportaient parfois une erreur relative de 8 0/0 sur l'argent, et il aurait dû, poussant au bout son système, admettre dans certains cas l'existence d'acides 48 et 94 fois condensés! Il y a tout aussi peu à retenir de ses recherches sur la constitution des métaphosphates alcalins insolubles, déjà signalés par Graham et étudiés en détail par Maddrell (4).

Il s'en faut, cependant, que tout doive se borner à ces constatations négatives.

Tammann lui-même et Warschauer (5), par des mesures de conductibilité, ont mis en évidence l'existence de tétramétaphosphates cristallisables, obtenus en chauffant l'acide phosphorique avec certains oxydes au-dessous de 400°; ce sont les anciens

(1) *Pogg. Ann.*, 1834, t. **32**, p 61.
(2) *Pogg. Ann.* 1845, t. **65**, p. 364; et 1848, t. **78**, p. 239 et 338.
(3) *Zeit. physik. Chem.*, 1890, t. **6**, p. 122; *J. prak. Ch.*, 1892, t. **45**, p. 417.
(4) *Lieb. Ann.*, 1847, t. **61**, p. 63.
(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. **36**, p. 137.

dimétaphosphates de Fleitmann. De même, Wiesler (1) a préparé toute une série de trimétaphosphates, caractérisés nettement comme tels par la même méthode.

Enfin, un dernier résultat très net résulte des travaux cités plus haut. La préparation des métaphosphates à très haute température donne toujours des produits très condensés, faiblement ionisés en solution aqueuse, mais leur constitution, quoi qu'en disent les auteurs, n'est pas encore nettement élucidée, et il n'est d'ailleurs pas bien démontré que les corps obtenus forment bien des systèmes unaires. Knorre (2) a fait à ce sujet quelques remarques très suggestives.

II. Obtention du monométaphosphate de sodium.

Sous l'impression que la production à température élevée avait pour résultat la polymérisation de la molécule des métaphosphates, j'ai cherché à obtenir le sel normal PO^3Na en évitant toute élévation de la température au moment de sa formation. La chose a été rendue possible par l'emploi du métaphosphate d'éthyle, mais comme cet éther-sel est obtenu à partir de l'anhydride phosphorique, préparé lui-même à température extrêmement élevée, j'ai dû faire l'étude physico-chimique de la matière première, pour éliminer toute ambiguïté.

Étude du métaphosphate d'éthyle. — On sait que l'anhydride phosphorique, mis au contact d'éther anhydre, gonfle peu à peu dans le liquide, en formant une véritable gelée colloïdale. La masse élastique se transforme ultérieurement en un liquide visqueux, insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme, et dont la composition correspond à celle du métaphosphate $PO^3C^2H^5$.

La réaction peut être conduite à l'ébullition en quelques heures, ou à froid en quelques semaines. Dans l'un et l'autre cas, mais surtout dans le premier, l'éther-sel obtenu n'est pas tout à fait homogène; car des précipitations fractionnées par l'éther anhydre de ses solutions chloroformiques permettent d'isoler une fraction insoluble dans le chloroforme et qui parait être un polymère de la fraction soluble. La proportion de cette impureté peut atteindre parfois 12 0/0.

L'étude du degré de condensation de la portion soluble pourrait être tentée par ébullioscopie dans le chloroforme, mais sa disso-

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1901, t. **28**, p. 177.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. **24**, p. 369.

lution se fait avec un dégagement de chaleur suspect, et nous avons préféré faire la cryoscopie dans l'un des très rares solvants du métaphosphate d'éthyle; le meilleur nous a paru être le naphtalène.

Ce carbure dissout la presque totalité du métaphosphate d'éthyle, à l'exception toutefois d'une fraction a peu près constante de 6 à 8 0/0 que l'on retrouve sous forme d'une gomme adhérant aux parois du vase dans lequel le liquide cryoscopique a été agité; on en a toujours tenu compte dans l'évaluation de la matière effectivement dissoute (1).

Les températures de congélation du naphtalène ont été déterminées à 0°,005 près et ont fourni le tableau ci-dessous :

Poids p d'éther pour 100 de naphtaline	Abaissement cryoscopique $\Delta\theta$	Quotient $\frac{\Delta\theta}{p}$	Poids moléculaire M
0,317	0,030	0,0945	720
0,838	0,090	0,1061	648
1,652	0,170	0,1029	667

Le poids moléculaire moyen est égal à 677, ou à 657 si l'on ne tient pas compte de la première détermination un peu aberrante, relative à une solution par trop diluée. Comme le poids moléculaire correspondant à l'hexamétaphosphate $(PO^3C^2H^5)^6$ est :

$$6 \times 108 = 648$$

on est en droit de considérer le produit principal de la réaction de l'éther sur l'anhydride phosphorique comme constitué par un dérivé de l'acide hexamétaphosphorique.

Il resterait à prouver que c'est bien à cet acide, dont l'existence est indéniable ici, que se rattachent les sels décrits par tant d'auteurs et classés comme hexamétaphosphates, malgré leur faible ionisation en solution aqueuse.

Passage au monométhaphosphate de sodium. — On a cherché à passer du métaphosphate d'éthyle au métaphosphate de sodium en traitant l'éther-sel par l'éthylate de sodium, réalisant ainsi la réaction théorique :

$$(PO^3C^2H^5)^6 + 6\,C^2H^5ONa = 6PO^3Na + 6(C^6H^5)^2O$$

Un poids donné de sodium est attaqué par la quantité théorique d'alcool absolu dilué dans 25 volumes d'éther anhydre; l'éthylate formé est longuement broyé par agitation avec des billes de verre qui le réduisent en poudre impalpable.

(1) Correction négligée dans une note récente aux Comptes-Rendus.

Dans la bouillie claire, constamment remuée et refroidie extérieurement, on coule, peu à peu, la quantité calculée de métaphosphate d'éthyle fluidifié par léger chauffage. Une réaction violente se déclare aussitôt, modérée par l'évaporation de l'éther et l'on obtient au fond du vase une masse gluante d'un jaune brun, piquetée de grains d'éthylate non attaqué. Un broyage prolongé finit par rendre la masse homogène ; on termine en chauffant à 40-50° pour chasser l'éther.

L'éthylate et le métaphosphate qui n'ont pas réagi sont alors détruits par deux ou trois lavages à l'alcool à 90° tiède, en agitant et broyant sans cesse, de façon à réduire en suspension grenue la matière visqueuse initiale. Les liquides de lavage ont une réaction acide et une coloration assez marquée. Si les grains de la suspension gardent, malgré tout, une consistance résineuse, on peut les laisser diffuser dans le chloroforme, enlever à l'éther l'excès de ce dissolvant, puis recommencer les lavages à l'alcool.

Abandonné dans le vide, le produit de la réaction se présente alors sous forme de petits grains solides, incolores, faciles à pulvériser, très déliquescents et extrêmement solubles dans l'eau. La solution est à peine alcaline à la phtaléine et à l'héliantine; une réaction acide indiquerait un lavage insuffisant et la présence de métaphosphate d'éthyle, ou tout au moins, de phosphate acide d'éthyle.

En solution neutre, le sel précipite en blanc les sels d'argent, de plomb, de baryum; le chlorure lutéocobaltique n'y décèle pas la moindre trace de pyrophosphate. En solution acidifiée par l'acide acétique, il coagule aussitôt l'albumine; une légère acidité restante empêcherait, d'ailleurs, la précipitation du sel de baryum.

De toutes façons, le rendement est assez faible et ne dépasse guère 30 à 40 0/0 du chiffre théorique. L'alcool de lavage entraîne toujours du phosphate diéthylique et du diéthylphosphate de sodium, provenant de réactions incomplètes ou de réactions secondaires; la présence du premier dans l'alcool y augmente notablement la solubilité du métaphosphate de sodium et accentue d'autant le déficit en produit final.

Le sel pur, débarrassé par chauffage à 250-300° de quelques traces de produits organiques, donne à l'analyse :

$$P^2O^5 : 70,75 — 70,05 \qquad \text{(théorie : 69,6)}$$

le très léger excès de phosphore tient à la décomposition pyrogénée des impuretés déjà signalées.

Reste à fixer la grandeur moléculaire de notre sel.

La cryoscopie des solutions permet de constater, tout de suite, un abaissement du point de congélation beaucoup plus marqué qu'avec tous les autres métaphosphates. Cet abaissement reste pratiquement le même pour le sel brut, le même chauffé deux heures à 250° ou fondu deux heures à 900°; il y a là un fait très intéressant sur lequel nous reviendrons bientôt.

Nous donnons les résultats de cette étude en employant les mêmes notations que précédemment (1) :

p dans 100 gr. d'eau	$\Delta\theta$	$\frac{\Delta\theta}{p}$	Poids moléculaire apparent
	Sel brut.		
0,360	0,126	0,350	52,8
0,618	0,207	0,335	55,2
0,953	0,290	0,304	60,8
	Sel chauffé à 250°.		
0,360	0,128	0,355	52,0
	Sel fondu à 300°.		
0,360	0,139	0,385	48,0

Or, le poids moléculaire du sel normal PO^3Na est égal à 102 et une ionisation totale par l'eau doit lui donner la valeur apparente $102 : 2 = 51$. C'est précisément la limite moyenne vers laquelle tend le poids moléculaire apparent en solution infiniment diluée, dans les expériences précédentes.

Nous avons donc obtenu, et à basse température, un métaphosphate de sodium nettement différent des polymères connus depuis Graham; il a, à toute température, les propriétés qu'on pouvait attendre du sel normal PO^3Na et nous proposons de le considérer comme tel.

III. Mécanisme de la réaction.

Nous avons pu passer, mais au prix d'un assez faible rendement, de l'hexamétaphosphate d'éthyle au monométaphosphate de sodium; la réaction principale à notre point de vue :

$$(PO^3C^2H^5)^6 + 6\,C^2H^5ONa = 6\,PO^3Na + 6(C^2H^5)^2O$$

est donc accompagnée de réactions secondaires non négligeables,

(1) Les masses déterminées à 0gr,0005 près et les températures lues à 0°,005 près sont corrigées de l'influence du phosphate acide d'éthyle, titré par acidité, et dont le poids moléculaire, en solution diluée, est égal à 132 (théorie : 126).

et il parait naturel de chercher à se représenter le mécanisme du phénomène.

Le métaphosphate d'éthyle fixe l'alcool pour donner le phosphate diéthylique :

$$(PO^3C^2H^5)^6 + 6\,C^2H^5OH = 6\,PO^4H(C^2H^5)^2$$

On pouvait donc penser qu'il fixerait également l'éthylate de sodium pour donner le diéthylphosphate de sodium $PO^4Na(C^2H^5)^2$ qu'on retrouve justement en quantité appréciable dans les divers alcools de lavage du monométaphosphate de sodium, grâce à l'accroissement de sa solubilité par l'éther acide provenant de la décomposition du métaphosphate d'éthyle non transformé. On est arrivé, en effet, en évitant tout échauffement local pendant la réaction, à préparer un monométaphosphate brut titrant près de 67 0/0 de diéthylphosphate de sodium.

Notre réaction « principale » est donc accompagnée de la réaction « secondaire » :

$$(PO^3C^2H^5)^6 + 6\,C^2H^5ONa = 6\,PO^4Na(C^2H^5)^2$$

et l'on est en droit de se demander si la formation du monométaphosphate ne se fait pas en deux temps, le diéthylphosphate formé au début se transformant ensuite suivant la réaction :

$$PO^4(C^2H^5)^2Na = PO^3Na + (C^2H^5)^2O$$

Nous avons donc été amené à chercher si cette seconde réaction pouvait être réalisée.

Décomposition pyrogénée des éthylphosphates. — Selon Cavalier (1), la décomposition pyrogénée de tous les diéthylphosphates est calquée sur celle du dérivé plombique : la moitié du phosphore s'élimine sous forme du phosphate triéthylique et il reste un monoéthylphosphate qu'une température plus élevée, de l'ordre de 300°, transforme exclusivement en pyrophosphate avec dégagement d'éther; on peut donc écrire les réactions générales :

$$2\,PO^4(C^2H^5)^2M = PO^4(C^2H^5)^3 + PO^4(C^2H^5)M^2$$

$$2\,PO^4C^2H^5M^2 = P^2O^7M^4 + (C^2H^5)^2O$$

Nous avons préparé le diéthylphosphate de sodium pur, et calciné ce sel en le chauffant lentement jusqu'à 450°. Il se dégage des vapeurs de phosphate triéthylique (2), d'alcool, d'éther,

(1) *Ann. ch. Phys.*, 1899, t. XVII, p. 449.

(2) Provoquant une contraction spasmodique extrêmement violente de la pupille, qui met plusieurs jours à s'atténuer.

mêlées d'éthylène, mais le sel alcalin restant présente à la fois les réactions des pyrophosphates et des métaphosphates. L'analyse donne : $P^2O^5 = 58,5$ 0/0, ce qui correspond à un mélange de 31,5 0/0 de métaphosphate et 68,5 0/0 de pyrophosphate de sodium :

La cryoscopie a fourni les résultats suivants :

p	$\Delta\theta$	$\frac{\Delta\theta}{p}$	M
1,272	0,245	0,192	96

et comme, à ce degré de dilution, le poids moléculaire apparent du pyrophosphate est d'environ 84, on en déduit pour le métaphosphate étudié un poids moléculaire approché de 122; ce n'est donc certainement pas du monométaphosphate.

L'étude de la décomposition pyrogénée du diméthylphosphate de potassium a conduit à des conclusions analogues : le résidu était formé de 42,5 0/0 de métaphosphate et 57,5 0/0 de pyrophosphate.

La production constante d'éthylène constatée dans ces pyrogénations pouvait être attribuée à la formation momentanée de monométhylphosphate suivant la réaction théorique :

$$PO^4(C^2H^5)^2Na = PO^4(C^2H^5)HNa + C^2H^4$$

le sel alcalin formé se décomposant ultérieurement avec formation exclusive de métaphosphate :

$$PO^4(C^2H^5)HNa = PO^3Na + C^2H^4 + H^2O$$

Nous avons donc étudié également la pyrogénation du monoéthylphosphate de sodium et constaté que le sel donne exclusivement du métaphosphate, sans dégagement d'éthers phosphorés (perte au rouge : 30,5 0/0; calculé : 31,08 0/0). Mais le métaphosphate produit est en grande partie constitué par la variété insoluble de Maddrell; la partie soluble étant peut-être un trimétaphosphate. Ici encore le monométaphosphate manque.

Nous verrons plus loin que les métaphosphates insolubles sont solubilisés par fusion avec un pyrophosphate; l'absence du sel de Maddrell, insoluble dans les produits de pyrogénation du diéthylphosphate de sodium, n'exclut donc pas la possibilité de formation momentanée du dérivé monoéthylé.

En résumé, le diéthylphosphate de sodium se décompose par

la chaleur en donnant lieu aux réactions principales suivantes :

(I) $PO^4(C^2H^5)^2Na = PO^4(C^2H^5)^3 + PO^4(C^2H^5)Na^2$

(I') $2PO^4(C^2H^5Na^2 = P^2O^7Na^4 + (C^2H^5)O$

(II) $nPO^4(C^2H^5)^2Na = (PO^3Na)^n + n(C^2H^5)^2O$

mais il se pourrait qu'il s'établisse un cycle secondaire de décomposition :

(III) $PO^4(C^2H^5)^2Na = PO^4(C^2H^5)HNa + C^2H^5$

(III') $nPO^4(C^2H^5)HNa = (PO^3Na)^n + nC^2H^4 + nH^2O$

l'éthylène observé pouvant cependant être attribué tout simplement à la déshydratation de l'éther formé au cours des réactions (I') et (II).

En tout cas, ces décompositions aboutissent toujours à un métaphosphate condensé, souvent mélangé de pyrophosphate; il semble donc bien peu naturel de mettre la formation du monométaphosphate sur le compte d'échauffements locaux, dans la réaction du métaphosphate d'éthyle avec l'éthylate de sodium, provoquant la décomposition d'un diéthylphosphate de sodium formé exclusivement au début.

La présence de ce sel en quantité notable dans les produits de la réaction doit plutôt être attribuée à une réaction secondaire qui s'en tient à la formation de cette impureté saline; le monométaphosphate est plutôt le résultat primaire de la réaction principale dont la possibilité théorique nous avait guidé au début de ces recherches, et dont la réalisation montre le peu de stabilité des hexamétaphosphates.

IV. — Constitution des métaphosphates alcalins insolubles.

Nous avons déjà rappelé que, pour des raisons fort discutables, on avait considéré jusqu'ici comme monométaphosphates les sels alcalins insolubles étudiés par Graham et Maddreli, et ceci au mépris de toutes les analogies.

Comme nous avons pu préparer le métaphosphate normal de sodium, il devenait indispensable de reprendre l'étude des sels insolubles et de chercher à en préciser la constitution.

J'avais été frappé du fait que la décomposition des phosphates ammoniacaux ou des éthylphosphates ne donnait jamais de métaphosphate alcalin insoluble quand il y avait simultanément formatation de pyrophosphate; cette remarque m'a conduit d'abord à

vérifier directement que la fusion du sel insoluble avec un pyrophosphate provoque une dissociation du complexe croissant avec sa dilution dans le mélange fondu, et qu'elle aboutit toujours à une solubilisation parfaite dans l'eau.

Ainsi, des mélanges ayant la composition (I) $2PO^3Na + P^2O^7Na^4$ et (II) $PO^3Na + P^2O^7Na^4$ ont été portés vingt minutes à leur température de fusion, dissous dans l'eau et cryoscopés; en tenant compte de l'abaissement propre au pyrophosphate, on a pu calculer approximativement le poids moléculaire du métaphosphate solubilisé, pour lequel on trouve :

	Mélanges	$\Delta\theta$	$\frac{\Delta\theta}{p}$	M
(I)	N/10.....	0,069	0,0338	547
(II)	N/10.....	0,042	0,041	450

Il semble donc qu'on puisse déjà considérer les sels insolubles comme des métaphosphates très condensés.

J'ai alors cherché si la dissolution du sel de Maddrell ne pouvait pas être réalisée directement par voie humide, et l'expérience a vérifié parfaitement cette présomption. Que l'on parte du sel vitreux ou du sel cristallisé, le phénomène final est le même; seul varie le mécanisme de la solubilisation.

Le métaphosphate de sodium insoluble vitreux, finement pulvérisé, est mis en contact avec une solution diluée de pyrophosphate de sodium, dans laquelle il se comporte tout à fait comme de la poudre de colle ou de gélatine. Les grains gonflent progressivement en une gelée transparente, élastique, qui passe rapidement en solution par simple agitation. Il suffit d'employer une solution de pyrophosphate $n/10$ pour réaliser ces apparences et l'on peut arriver facilement à y dissoudre jusqu'à 3 0/0 de métaphosphate alcalin; mais il est plus rapide de partir d'une solution plus concentrée et tiède, que l'on diluera ultérieurement pour faciliter la disparition complète du sel alcalin.

Les solutions, très visqueuses, présentent un faible abaissement cryoscopique qui dépend d'ailleurs un peu du mode de dissolution. La viscosité en est le caractère extérieur le plus net, et elle contraste vivement avec la fluidité, comparable à celle de l'eau, des liquides de même composition obtenus à partir du produit de fusion simultanée du métaphosphate insoluble et du pyrophosphate; elle diminue d'ailleurs lentement avec le temps.

Le tableau ci-joint permet de comparer quelques solutions de ce type, toutes décinormales en $P^2O^7Na^4$:

	Concentration en PO^3Na	Poids moléculaire apparent	Viscosité à 15° en C.G.S	
			initiale	après 328 h.
Dissolution directe....	2 N/10	506	1874.10^{-4}	»
	N/10	856	755.10^{-4}	554.10^{-4}
Dissolution après fusion.....	N/10	450	$117,3.10^{-4}$	»
	0	»	$116,6.10^{-4}$	»
	Eau pure	»	111.10^{-4}	»

L'étude de la solubilisation du métaphosphate de soude cristallisé présente quelques caractères tout à fait exceptionnels. Les aiguilles cristallines obtenues au rouge par refroidissement lent paraissent formées d'un empilement de petits cristaux aplatis dans le sens perpendiculaire à la plus grande dimension. Quand on observe leur dissolution en lumière polarisée, on constate généralement leur désintégration en une multitude de petits feuillets cristallins parallèles, de 1/50 à 1/100 de millimètre d'épaisseur, qui s'écartent l'un de l'autre par turgescence, en perdant superficiellement leur symétrie. L'empilement bascule alors dans le liquide et y disparaît après gonflement de chacun de ses éléments. Parfois des clivages s'amorcent dans toute la masse, à angle droit des précédents, et le cristal se résout eu petits grains qui se dissolvent indépendamment.

Quand la solution est rendue plus rapide par élévation de température ou par augmentation de concentration du pyrophosphate, le phénomène est moins net et on retombe sensiblement sur les apparences observées avec le sel vitreux. Les cristaux poussent de tous côtés des bourgeonnements ramifiés non cristallins, aux centres desquels on retrouve parfois l'amorce d'une structure feuilletée due au ralentissement de la diffusion du dissolvant à travers la gaine gélatineuse.

Nous croyons que ce mode de dissolution est tout à fait exceptionnel, car on y saisit le passage graduel du cristal à la dissolution par l'intermédiaire d'une gelée colloïdale. La dissolution finale n'est d'ailleurs pas une véritable dissolution au sens habituel du mot; ses propriétés varient encore avec son mode d'obtention, et nous allons nous arrêter un instant sur ce point.

Quand on part de solutions décinormales de pyrophosphate, à la température ordinaire ou à 50°, l'abaissement cryoscopique

propre au métaphosphate dissous est encore appréciable et correspond à un poids moléculaire apparent voisin de 1000, comme dans le cas du métaphosphate vitreux. Mais quand on accélère la dissolution en partant de pyrophosphate concentré, quitte à revenir plus tard au titre par dilution, l'abaissement cryoscopique devient nul ou très faible et le poids moléculaire apparent du métaphosphate solubilisé atteint les valeurs que l'on rencontre souvent dans l'étude des colloïdes. Le tableau ci-joint résume nos observations :

Solutions	Δt	$\frac{\Delta t}{p}$	M apparent
$P^2O^7Na^4$ N/10 et PO^3Na N/10 dissous à froid.	0,02	0,0196	943
$P^2O^7Na^4$ N/10 et PO^3Na N/10 dissous en 15 minutes à 50°.	0,02	0,0196	943
$P^2O^7Na^4$ N/10 et PO^3Na 2 N/10 dissous en 15 minutes à 50°.	0,037	0,0181	1.020
$P^2O^7Na^4$ 4 N/10 et PO^3Na N/10 dissous en 15 minutes à 50°, puis dilué.	$<$ 0,005	$<$ 0,004	$>$ 4.600
$P^2O^7Na^4$ 4 N/10 et PO^3Na 2 N/10 dissous en 35 minutes à 50°, puis dilué.	$\leqslant$ 0,013	$\leqslant$ 0,00637	$\geqslant$ 2.900

Toutes ces solutions visqueuses se rapprochent encore des solutions colloïdales par bien d'autres caractères.

Le métaphosphate de sodium solubilisé par fusion avec le pyrophosphate présentait tous les caractères des métaphosphates; celui qu'on obtient par dissolution directe dans le pyrophosphate ne présente aucune de ces réactions.

Les sels alcalins concentrés (chlorure, sulfate...) en précipitent, en effet, la totalité du métaphosphate; il en est de même de l'acide acétique ajouté en faible quantité. Ces caractères se conservent assez longtemps et on les observe encore dans les solutions vieilles de quinze jours, bien qu'à ce moment la viscosité ait baissé souvent des deux tiers de la valeur initiale.

Par contre, la dialyse, qui élimine tout le pyrophosphate et une partie du métaphosphate, laisse une solution encore visqueuse mais différente du liquide initial, les réactions des métaphosphates y apparaissent lentement et l'acide acétique ne donne plus de pré-

cipité (1). Il est donc probable que les caractères précédents tiennent, en partie, à la présence du pyrophosphate dans le liquide.

Ainsi donc : floculation par les sels ou les acides, absence d'ions métaphosphoriques en solution, petitesse de l'abaissement cryoscopique, viscosité exceptionnelle des solutions, variabilité des propriétés avec l'âge et avec le mode de préparation, influence importante de la constitution ionique des dissolvants sur ces mêmes propriétés, tout concourt à faire considérer le métaphosphate de sodium solubilisé comme un complexe colloïdal. Nous avons donc rencontré un des rares exemples de corps cristallisé qui, comme l'albumine ou l'iode, donne dans l'eau une solution colloïdale. Du même coup, nous avons rendu difficile, sinon impossible, l'assimilation des métaphosphates alcalins insolubles au métaphosphate normal PO^3Na.

Etude du coagulum acétique. — Au cours de cette étude, nous avons constaté la possibilité de précipiter les métaphosphates alcalins solubilisés, par addition d'un peu d'acide acétique. Cette réaction présente quelques particularités curieuses que nous allons développer.

L'addition de quelques gouttes d'acide acétique à 80 0/0 dans 10 cc. de solution décinormale de métaphosphate et de pyrophosphate provoque soit une floculation immédiate, soit une opalescence généralisée à tout le liquide. Dans les deux cas, la matière coagulée se contracte rapidement en un caillot élastique qui expulse le liquide où il a pris naissance, pour ne plus occuper que le cinquantième environ du volume total.

Un lavage rapide à l'eau acétique et l'abandon sur plaque poreuse dans le vide, en présence de potasse et d'acide sulfurique, permettent d'obtenir une masse élastique comme le caoutchouc et qui, à l'eau près, a la composition du métaphosphate initial. Ce coagulum purifié est en toutes proportions soluble dans l'eau, avec laquelle il donne des solutions extraordinairement visqueuses, qui ne peuvent couler dès qu'elles contiennent plus de 1,5 0/0 de corps anhydre.

Nous noterons en passant qu'elles peuvent solubiliser lentement les métaphosphates insolubles, au même titre que les solutions de pyrophosphate, avec un poids moléculaire apparent encore voisin de 1000 (observé : 925) ; mais l'absence de pyrophosphate

(1) D'ailleurs le poids moléculaire apparent du métaphosphate dissous est devenu égal à 231.

empêche ici, comme nous l'avions fait prévoir plus haut, la précipitation par l'acide acétique.

La solution aqueuse du coagulum acétique ne présente pas les caractères analytiques des métaphosphates, elle ne donne pas le moindre abaissement cryoscopique à l'origine, elle ne précipite pas par l'acide acétique, même si on rétablit la teneur initiale en pyrophosphate.

Nous avons donc affaire à une solution colloïdale d'une forme condensée du métaphosphate de sodium.

Le corps dissous se différencie cependant du métaphosphate solubilisé précédent.

Tout d'abord, il est certainement beaucoup plus condensé, au moins au début, et sa complexité ne diminue que peu à peu en donnant lieu à l'apparition d'un autre colloïde plus simple et finalement aux ions métaphosphoriques. Ainsi, une solution titrant 1,162 de sel pour 100 d'eau, conservée à 15-20°, a donné à la cryoscopie et à l'analyse les indications suivantes :

Temps	$\Delta\theta$	$\frac{\Delta\theta}{p}$	M apparent	Réactions
0 heure...	$\leqslant$ 0,006	$\leqslant$ 0,00508	$\geqslant$ 3.640	Pas de méta, ni de pyrophosphate.
295 heures..	$\leqslant$ 0,010	$\leqslant$ 0,00846	$\geqslant$ 2.180	Traces de méta, pas de pyrophosphates.
900 — ..	0,016	0,0136	1370	Métaphosphates seuls faiblement apparents.

La calcination du coagulum ou l'ébullition de ses solutions font apparaître seules le caractère nettement salin, avec un poids moléculaire apparent de 219, accompagné de toutes les réactions des métaphosphates.

La diminution de la complexité avec le temps se traduit surtout par une baisse de la viscosité, très rapide au début.

Les premières déterminations sont même faussées par l'extrême viscosité du liquide, qui, pour une concentration de 1,162 0/0 met plus d'une heure et demie à s'écouler d'un appareil où l'eau ne séjourne que 32 secondes. On obtient donc des chiffres par défaut, en rapportant les premières mesures au milieu de l'intervalle de temps qui leur a été affecté. En opérant à 15°, sur une même solution conservée à 14°, on a obtenu les résultats suivants :

Temps	Viscosités en C.G.S	Temps	Viscosités en C.G.S
1 heure.....	> 16.650.10⁻⁴	182 heures.....	895.10⁻⁴
18 heures.....	> 7.368	207 —	766
24 —	6.176	217 —	721
39 —	3.854	285 —	534
62 —	2.601	328 —	467
70 —	2.303	424 —	408
86 —	1.812	544 —	384
95 —	1.675	672 —	384
112 —	1.439	761 —	380
136 —	1.151	832 —	380
159 —	999	900 —	380

L'eau donnant dans ces conditions 111.10^{-4}

Après l'obtention de l'équilibre à 14°, les solutions ont été abandonnées pendant la période des chaleurs à des températures variant entre 22° et 30°; la viscosité a de nouveau baissé quelque peu pour devenir égale à 330.10^{-4} au bout de 1396 heures, et à 310.10^{-4} au bout de 2260 heures. On peut d'ailleurs revenir plus rapidement à la viscosité et aux propriétés de la solution du coagulum préalablement fondu au rouge par un chauffage du liquide à 100° pendant deux heures au plus.

J'ai cherché à me rendre compte de la vitesse avec laquelle évoluait le colloïde initial, dans l'hypothèse d'une démolition avec formation de produits à viscosité négligeable. Il suffit, pour cela, de chercher comment la viscosité du colloïde initial dépend de sa concentration. Etudiée à 20° sur des solutions contenant c grammes de colloïde au litre, elle a pris les valeurs suivantes :

c	Viscosité en C.G.S
0	105.10^{-4}
0,525	750.10^{-4}
1,05	$1.790.10^{-4}$
2,10	$5.280.10^{-4}$
4,20	$14.200.10^{-4}$
8,40	$39.800.10^{-4}$
16,08	$94.000.10^{-4}$

La viscosité peut être très exactement représentée par la formule :

$$\eta = (105 + 1660 \,.\, c^{1,4})\, 10^{-4}$$

qui s'applique encore très sensiblement à 15°, température de nos premières expériences; on peut donc calculer à chaque instant la valeur de c en fonction de η, sous les réserves formulées plus haut. Dans ces conditions, on trouve dans l'évolution du coagulum acétique les variations suivantes de concentration :

Temps	Concentration réelle du colloïde	Pour 100 de transformation	Poids moléculaire apparent
0 heure.....	11,62	0	
1 —	$>$ 5,2	$<$ 55,0	$>$ 3640
96 heures.....	1,0	91,0	$>$ 3000
192 —	0,61	94,5	$>$ 2400

Le colloïde visqueux initial serait donc très rapidement détruit, avant même que la solution ait perdu sensiblement sa nature colloïdale et manifesté une ionisation notable des corps dissous.

V. — Classification des métaphosphates.

Il parait maintenant hors de doute que les métaphosphates insolubles soient des complexes totalement distincts des monométaphosphates; il apparaît même que dans bien des cas la chimie des métaphosphates doit être regardée comme une chimie de colloïdes et devient justiciable d'une discipline totalement différente de celle adoptée jusqu'ici à leur égard.

Ces réserves auraient dû résulter depuis longtemps de bien des travaux anciens; ainsi les soi-disant tétramétaphosphates de Fleitmann, préparés par chauffage prolongé à température élevée et réétudiés depuis par Warschauer et par Tammann, donnent par double décomposition avec les sulfures alcalins des solutions incristallisables, visqueuses, très peu ionisées; leur conductibilité présente d'un auteur à l'autre des variations notables, tenant sans doute à la mauvaise définition du produit ou à l'évolution différente du colloïde.

La constitution déduite de la composition des soi-disant sels mixtes qui en dérivent devient dès lors bien douteuse, comme aurait parfois dû le faire penser le mauvais accord des analyses avec la formule proposée, et l'on peut maintenant étendre le doute à d'autres séries de métaphosphates dont l'unicité n'est pas démontrée.

Avant que de nouvelles recherches, tenant compte de nos premiers résultats, aient fixé notre opinion sur ce point, nous devrons donc suspecter beaucoup de métaphosphates mixtes d'être des produits d'adsorption, dépendant des circonstances de leur

formation; nous devrons également rejeter la possibilité d'existence des déca et tétradécamétaphosphates et rejeter l'assimilation des sels insolubles ou gommeux à la classe des hexamétaphosphates, comme le proposent Tammann et Warschauer.

Sur le terrain ainsi déblayé, ne resteraient donc comme bien caractérisés que les monométaphosphates de ce mémoire, les trimétaphosphates étudiés par Wiesler et les tétramétaphosphates (anciens dimétaphosphates de Fleitmann) mis en évidence par Warschauer et par Tammann. Quant aux hexamétaphosphates, dont l'existence vient d'être démontrée, au moins sous forme d'éthers-sels, on ne voit pas encore bien s'ils peuvent être assimilés à l'une des classes de métaphosphates connus.

On notera enfin que notre monométaphosphate ne se polymérise pas, même par fusion prolongée. Bien que la production de produits condensés se fasse surtout quand on pousse la température lors de leur formation, il ne semble pas qu'il faille voir dans celle-ci un facteur direct de la production des acides polymétaphosphoriques. Comme dans le cas des polysilicates et des pyrophosphates, il est plus naturel d'admettre que leur formation avec perte d'eau ou d'ammoniac résulte de réactions *inter*moléculaires, plutôt que d'une réaction *intra*moléculaire suivie de polymérisation. Nous poursuivons nos recherches sur ce sujet.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 135. — Études sur les argiles. V. Action de la chaleur; par MM. O. BOUDOUARD et J. LEFRANC (1).

(12.9.1923.)

Dans un travail déjà ancien, particulièrement connu de ceux qui s'intéressent à la chimie des silicates, M. H. Le Châtelier (2) a montré qu'au cours de l'échauffement des argiles il se produisait des phénomènes thermiques caractéristiques susceptibles de jeter quelque lumière sur la constitution de ces composés naturels, et il a étudié l'action progressive de la température.

La même question a été reprise par d'autres savants, depuis cette époque (3).

Avant d'étudier les phénomènes thermiques signalés en employant les nouvelles méthodes d'enregistrement utilisées pour

(1) Voir ce *Recueil*, 1922, t. **31**, p. 976, 1145; 1923, t. **33**, p. 581, 587.

(2) Sur la constitution des argiles (*Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **48**, p. 116.

(3) Mellor et Holdcroft, *Trans. Eng. Ceram. Soc.*, 1911, t. **9**, p. 94; 1912, t. **10**, p. 169. — S. Satoh, *Am. Ceram. Soc.*, 1921, t. **4**, p. 182. — A. Bigot, *C. R.*, t. **172**, p. 755, 854; t. **174**, p. 1232; t. **176**, p. 91, 510.

leur étude, nous nous sommes proposé de suivre d'abord l'action de la chaleur sur la déshydratation progressive des argiles en fonction de la température.

Les essais se rapportent aux mêmes matières que celles qui ont fait l'objet des mémoires précédents, préalablement séchées à 110°. Des expériences préliminaires nous ont conduit à établir l'échelle de températures suivante :

182°	point d'ébullition		de l'aniline
300	—	—	de la benzophénone
360	—	—	du mercure
445	—	—	du soufre

La matière était contenue dans de petits creusets de porcelaine qui étaient placés dans une étuve chauffée par la vapeur d'un des corps employés, de manière que le chauffage se fasse toujours dans les mêmes conditions. La durée du chauffage était poursuivie jusqu'à poids constant, et les essais portaient sur quelques grammes de matière.

Pour les températures supérieures au point d'ébullition du soufre, on employait un four à résistance électrique, dont la température était repérée par un couple thermo-électrique.

Dans la première série faite au-dessous de 445°, la matière prenait une couleur légèrement grisâtre due très probablement à la présence de matières organiques existant toujours dans les produits naturels. Cette couleur disparaissait dans les expériences de la deuxième série, qui se faisaient dans un courant constant d'air à travers le tube du four électrique (1).

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux ci-joints ; ils se rapportent tant aux matières naturelles qu'aux produits de fractionnement obtenus par l'analyse mécanique, pour permettre une étude comparative.

(1) Chacun connaît les difficultés pratiques que l'on rencontre si l'on veut réaliser des enceintes à température constante; pour se mettre à l'abri des variations de température dues aux variations d'intensité du courant électrique employé pour le chauffage, il faut exercer une surveillance ininterrompue du galvanomètre et agir continuellement sur la manette du rhéostat. Dans la dernière partie des essais qui ont permis d'établir les tableaux des résultats ci-dessous, il nous a été loisible d'utiliser un appareil automatique de réglage des températures dû à M. Verney, chef des travaux pratiques d'électricité du Conservatoire national des Arts et Métiers. Nous l'avons employé entre 500° et 1000°; il nous a donné complète satisfaction : les températures sont réglées à $\pm 10°$ près et se maintiennent des journées entières.

En créant ce dispositif, M. Verney a rendu un service inestimable à tous ceux qui utilisent couramment le couple thermo-électrique dans la mise en œuvre du chauffage par résistance électrique. Tous les savants lui en sauront certainement gré.

A. — *Ball Clay West-Carclaze n° 8.*

A	0,042 K^2O / 0,019 Na^2O	Al^2O^3 / 0,013 Fe^2O^3	2,020 SiO^2	1,843 H^2O
A_2.....	»	»	2,073 SiO^2	1,873 H^2O
A_3.....	»	»	2,035 SiO^2	1,854 H^2O

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

A_1.....	12,63
A_2.....	12,51
A_3.....	12,65

T.	Perte en eau					
	Centésimale			Moléculaire (1)		
	A	A_2	A_3	A	A_2	A_3
182°.....	0,51	0,52	0,53	0,074	0,077	0,076
300.....	0,62	1,32	0,75	0,090	0,197	0,109
360.....	0,87	2,09	0,91	0,127	0,312	0,133
445.....	1,34	2,59	1,41	0,195	0,387	0,206
500.....	11,35	11,34	11,04	1,657	1,692	1,618
550.....	11,69	11,46	11,11	1,706	1,716	1,628
600.....	12,15	12,24	12,39	1,774	1,832	1,816
650.....	12,42	12,38	12,68	1,813	»	»
700.....	12,49	12,41	12,73	1,824	1,854	1,844
800.....	12,61	12,47	12,85	1,844	1,867	1,854

(1) Les nombres figurant dans les colonnes doivent être retranchés du coefficient affectant H^2O dans les formules correspondantes.

B. — *Saint-Austell.*

B ..... 0,007 K^2O, 0,047 Na^2O, 0,006 CaO > Al^2O^3, 0,005 Fe^2O^3 > 2,069 SiO^2 1,837 H^2O

B_3 ..... 0,004 K^2O, 0,042 Na^2O, 0,016 CaO > Al^2O^3, 0,001 Fe^2O^3 > 2,124 SiO^2 1,857 H^2O

B_4 ..... 0,001 K^2O, 0,034 Na^2O, 0,024 CaO > Al^2O^3, 0,027 Fe^2O^3 > 2,083 SiO^2 1,911 H^2O

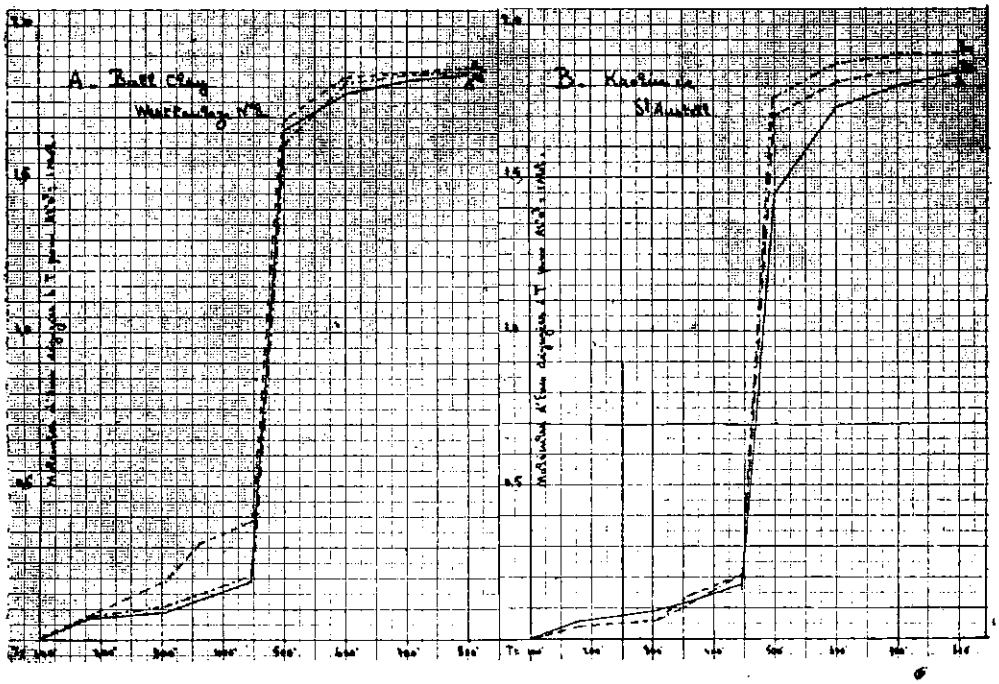
Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

B	12,53
B_3	12,22
B_4	12,70

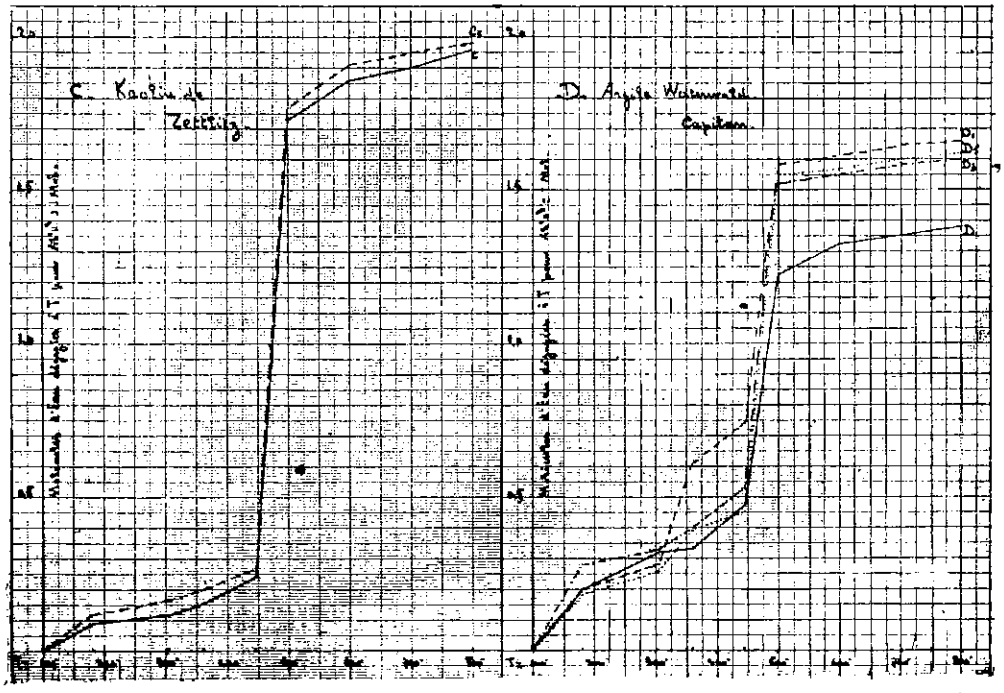
T.	Perte en eau					
	Centésimale			Moléculaire (1)		
	B	B_3	B_4	B	B_3	B_4
182°	0,47	0,27	0,27	0,069	0,041	0,040
300	0,62	0,39	0,42	0,091	0,059	0,063
360	0,82	0,92	0,76	0,120	0,139	0,114
445	1,21	1,43	1,11	0,177	0,217	0,167
500	9,90	11,21	11,69	1,452	1,704	1,759
550	11,19	»	»	1,641	»	»
600	11,82	11,93	12,43	1,733	1,813	1,870
650	12,17	»	»	1,785	»	»
700	12,29	12,20	12,68	1,802	1,854	1,908
800	12,53	12,22	12,70	1,838	1,857	1,911

A


A. Bolt Clay
B. Kaolin de
St Amand

B

C


C. Kaolin de
Zettlitz
D. Argile Wolmondsw
Capitaen

D

C. — *Zettlitz.*

C	0,019 K^2O	Al^2O^3	1,958 SiO^2	1,961 H^2O
C_5.....	0,015 K^2O	Al^2O^3	1,961 SiO^2	1,986 H^2O

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

C..... 13,75

C_5..... 13,75

T.	Perte en eau			
	Centésimale		Moléculaire (1)	
	C	C_5	C	C_5
182°.....	0,68	0,84	0,097	0,121
300.....	0,91	1,16	0,129	0,167
360.....	1,09	1,41	0,155	0,204
445.....	1,72	1,86	0,245	0,269
500.....	12,17	12,28	1,736	1,775
550.....	12,18	12,39	1,794	1,791
600.....	13,02	13,23	1,857	1,913
650.....	13,22	13,42	1,886	»
700.....	13,38	13,49	1,908	1,950
800.....	13,49	13,52	1,961	1,986

D. — *Westerwald Capitan.*

D	0,026 K^2O 0,006 Na^2O	Al^2O^3 1,019 Fe^2O^3	3,581 SiO^2	1,380 H^2O
D_1	0,082 K^2O 1,020 Na^2O 0,035 CaO	Al^2O^3 1,040 Fe^2O^3	5,828 SiO^2	1,715 H^2O
D_3	0,091 K^2O 0,026 Na^2O 0,049 CaO	Al^2O^3 0,021 Fe^2O^3	4,078 SiO^2	1,606 H^2O
D_5	0,106 K^2O 0,017 Na^2O 0,049 CaO	Al^2O^3 0,021 Fe^2O^3	3,363 SiO^2	1,629 H^2O

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

D	7,03
D_1	6,13
D_3	7,32
D_5	8,38

T.	Perte en eau							
	Centésimale				Moléculaire (1)			
	D	D_1	D_3	D_5	D	D_1	D_3	D_5
180°	1,06	0,73	1,30	0,95	0,208	0,204	0,285	0,185
300	1,63	1,02	1,51	1,36	0,320	0,285	0,331	0,264
360	1,73	2,20	1,84	1,52	0,339	0,615	0,403	0,295
445	2,40	2,66	2,43	2,31	0,471	0,744	0,533	0,449
500	6,25	5,65	6,93	8,01	1,227	1,581	1,520	1,557
550	6,46	»	»	»	1,268	»	»	»
600	6,73	5,76	7,09	8,08	1,321	1,612	1,555	1,571
650	6,85	»	»	»	1,345	»	»	»
700	6,92	5,89	7,22	8,25	1,358	1,648	1,583	1,604
800	7,03	5,95	7,32	8,33	1,380	1,865	1,605	1,619

E. — *Marsaguet.*

E	0,135 K^2O 0,071 Na^2O 0,020 CaO	Al^2O^3 . 1,010 Fe^2O^3	2,251 SiO^2	1,782 H^2O
E_1	0,014 K^2O 0,006 Na^2O 0,036 CaO	Al^2O^3 0,022 Fe^2O^3	2,414 SiO^2	1,740 H^2O
E_5	0,077 K^2O 0,002 Na^2O 0,028 CaO	Al^2O^3 0,008 Fe^2O^3	2,197 SiO^2	1,794 H^2O

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

E.....	11,23
E_1.....	10,49
E_5.....	11,64

T.	Perte en eau					
	Centésimale			Moléculaire (1)		
	E	E_1	E_5	E	E_1	E_5
182°	1,50	1,06	0,91	0,238	0,176	0,140
300.....	1,71	1,43	1,21	0,271	0,237	0,186
360.....	1,92	1,71	1,58	0,304	0,283	0,243
445.....	2,41	2,34	2,82	0,382	0,388	0,435
500.....	9,33	9,46	10,47	1,480	1,570	1,614
550.....	9,88	»	»	1,567	»	»
600.....	10,58	10,24	11,29	1,678	1,699	1,640
650.....	10,84	»	»	1,720	»	»
700.....	10,96	10,47	11,60	1,739	1,737	1,788
800.....	11,23	10,49	11,64	1,782	1,740	1,794

G. — *Argile des Eyzies.*

G	0,007 K^2O 0,001 Na^2O	Al^2O^3 0,009 Fe^2O^2	2,387 SiO^2	1,990 H^2O
G_1	0,039 K^2O 0,002 Na^2O 0,101 CaO	Al^2O^3 0,008 Fe^2O^3	3,020 SiO^2	2,143 H^2O
G_4	0,023 K^2O 0,012 CaO	Al^2O^3 0,013 Fe^2O^3	2,462 SiO^2	2,011 H^2O
G_5	0,015 K^2O 0,024 CaO	Al^2O^3 0,015 Fe^2O^3	2,384 SiO^2	2,111 H^2O

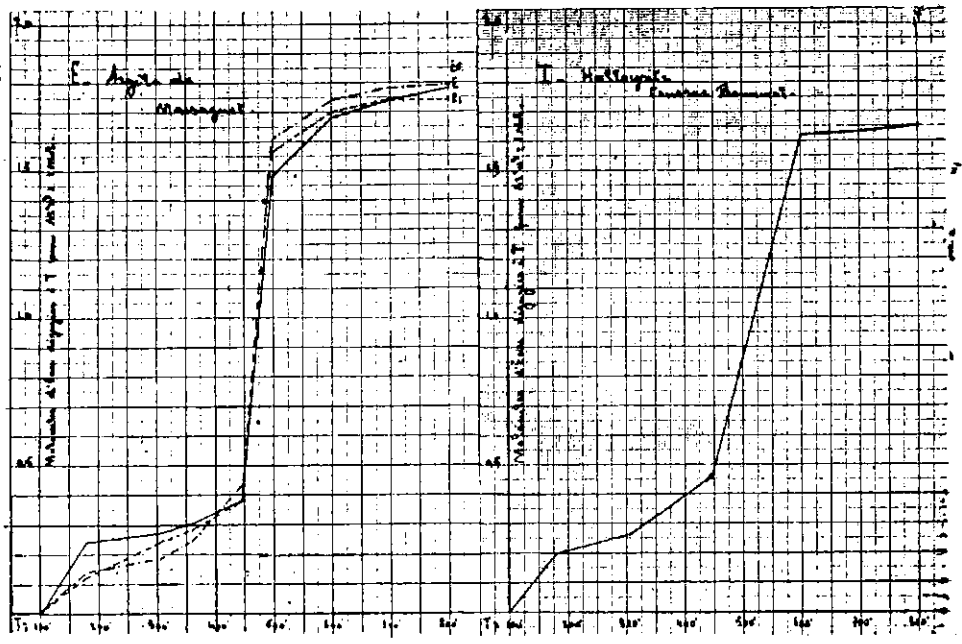
Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

G	12,54
G_1	11,54
G_4	12,34
G_5	13,12

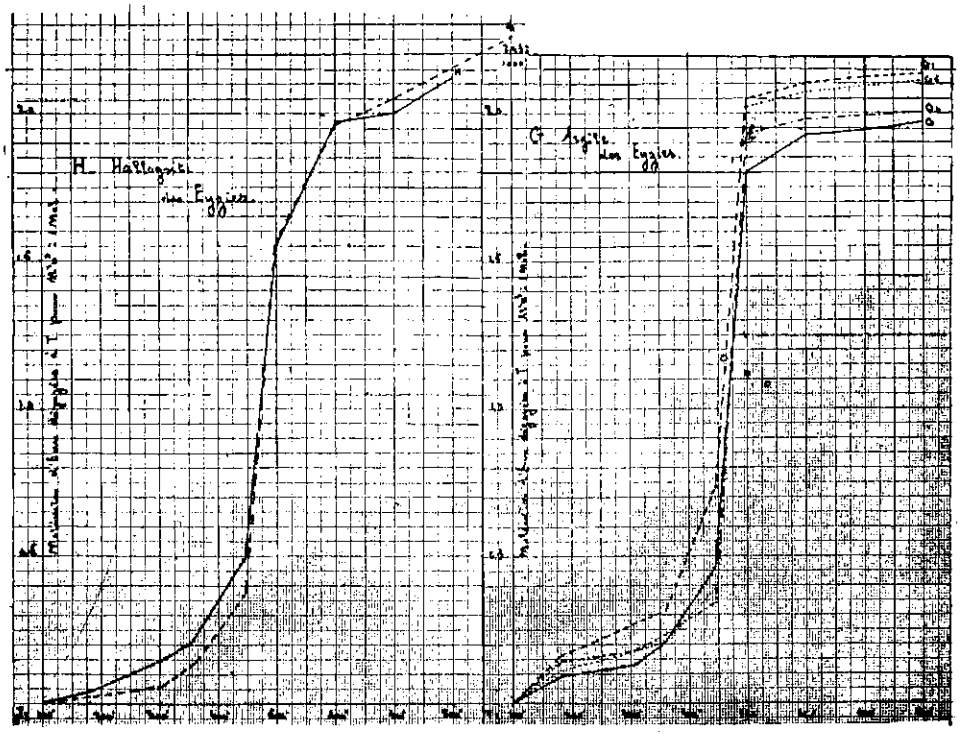
T.	Perte en eau							
	Centésimale				Moléculaire (1)			
	G	G_1	G_4	G_5	G	G_1	G_4	G_5
182°	0,57	0,88	0,91	0,74	0,090	0,163	0,148	0,119
300	0,82	1,49	1,09	1,14	0,130	0,276	0,177	0,183
360	1,25	1,70	1,40	1,32	0,198	0,315	0,228	0,212
445	2,92	3,94	2,04	2,41	0,463	0,730	0,332	0,387
500	11,39	11,07	11,85	12,57	1,807	2,056	1,931	2,020
550	11,49	»	»	»	1,823	»	»	»
600	12,13	11,35	12,16	12,88	1,925	2,108	1,981	2,072
650	»	»	»	»	»	»	»	»
700	12,27	11,46	12,26	13,03	1,947	2,128	1,998	2,094
800	12,44	11,48	12,29	13,01	1,974	2,132	2,020	2,095

E


E. Argile de Marangué
I. Halloysite Cuvaro Bamenda

I

H


H. Halloysite des Eyzies
G. Argile des Eyzies

G

H. — *Halloysite des Eyzies.*

H.....	0,001 K^2O 0,003 Na^2O 0,002 CaO	Al^2O^3 0,005 Fe^2O^3	2,001 SiO^2	2,113 H^2O
H_1.....	0,002 K^2O 0,003 Na^2O 0,026 CaO	Al^2O^3 0,004 Fe^2O^3	1,940 SiO^2	2,510 H^2O

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

H..... 14,58
H_1..... 16,98

T.	Perte en eau			
	Centésimale		Moléculaire (1)	
	H	H_1	H	H_1
182°.....	0,13	0,12	0,043	0,017
300.....	1,05	0,40	0,151	0,059
360.....	1,46	0,92	0,211	0,145
445.....	3,39	2,48	0,491	0,367
500.....	10,76	10,57	1,559	1,566
550.....	»	»	»	»
600.....	13,61	13,25	1,972	1,963
650.....	»	»	»	»
700.....	14,02	13,88	2,032	2,056
800.....	14,63	14,51	2,120	2,150
1000.....	14,64	16,45	2,121	2,437

I. — *Halloysite Coussac-Bonneval.*

I.....	0,069 K^2O	Al^2O^3	2,612 SiO^2	1,650 H^2O
	0,051 Na^2O	0,025 Fe^2O^3		
	0,195 CaO			
I_1.....	0,073 K^2O	Al^2O^3	2,614 SiO^2	1,273 H^2O
	0,043 Na^2O	0,015 Fe^2O^3		
	0,023 CaO			
I_5.....	(Non analysé)			

Action de la chaleur.

Teneur en eau 0/0.

I..... 9,48
I_1..... 7,45

T.	Perte en eau					
	Centésimale			Moléculaire (1)		
	I	I_1	I^5	I	I_1	I_5
182°.....	1,14	0,35	1,71	0,198	0,059	»
300.....	1,49	0,53	1,92	0,259	0,090	»
360.....	1,88	0,81	2,92	0,327	0,138	»
445.....	2,68	1,39	4,50	0,466	0,237	»
500.....	8,33	»	12,27	1,450	»	»
550.....	8,41	»	»	»	»	»
600.....	9,27	»	13,11	1,613	»	»
650.....	»	»	»	»	»	»
700.....	9,40	»	13,39	1,635	»	»
800.....	9,48	»	13,41	1,650	»	»

NOTE. — Le manque de matière première nous a empêché de poursuivre les expériences qui n'ont pas d'ailleurs retenu notre attention par suite de l'hétérogénéité du produit naturel.

M. — *Hamman-Meskoutine.*

M_1.....	0,008 K^2O 0,003 Na^2O 0,028 CaO	Al^2O^3 0,008 Fe^2O^3	1,903 SiO^2	2,173 H^2O 0,047 SO^2 0,003 Cl
M_{11}.....	n. d.	—	id.	2,135 H^2O 0,040 SO^3
M_2.....	0,003 K^2O 0,002 Na^2O 0,081 CaO	Al^2O^3 0,010 Fe^2O^3	1,819 SiO^2	2,331 H^2O 0,040 SO^3 0,003 Cl
M_{21}.....	n. d.	id.	id.	2,264 H^2O 0,039 SO^3

Action de la chaleur.

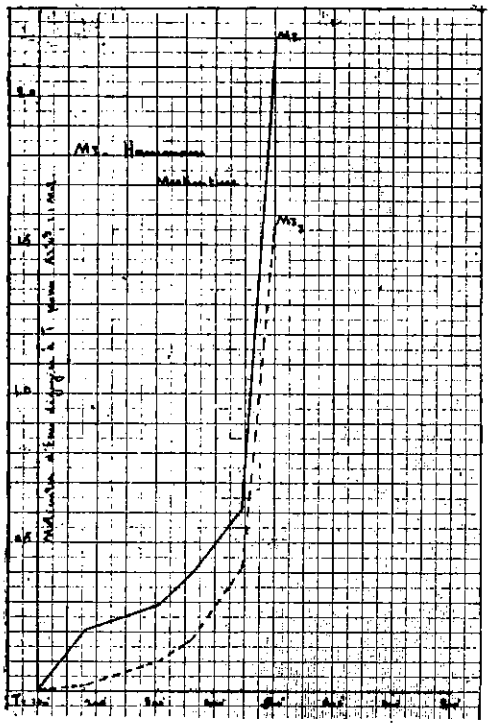
Teneur en eau 0/0 et matières volatiles.

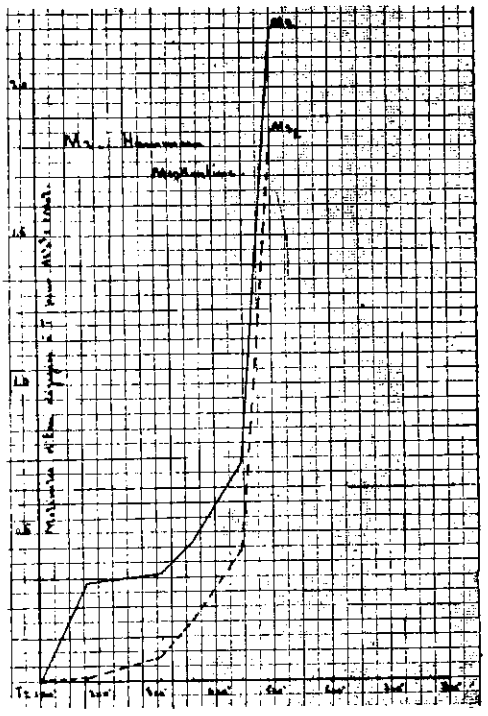
M_1.....	16,29
M_{11}.....	16,42
M_2.....	17,14
M_{21}.....	17,14

T.	Perte en eau — Centésimale				Perte en eau — Moléculaire (2)			
	M_1	M_{11}	M_2	M_{21}	M_1	M_{11}	M_2	M_{21}
182°.....	1,41	0,12	2,26	0,05				
300.....	2,01	0,71	2,44	0,55				
360.....	2,66	1,20	3,18	1,40				
445.....	4,19	2,89	4,96	3,09				
500.....	14,96	11,04	15,02	13,10				
550.....	»	»	»	»				
600.....	15,47	14,94	15,95	14,61				
650.....	»	»	»	»				
700.....	16,55	15,67	16,51	15,25				
800.....	17,09	16,21	16,99	15,85				
1000.....	17,18	16,48	17,27	16,62				

(2) Le calcul en mol. n'a aucune signification précise. Par suite de la complexité de ces argiles, au-dessus de 500°, il y a perte simultanée de l'eau et d'autres matières volatiles dont les poids moléculaires sont différents de celui de l'eau (SO^3-Cl).

M₁





M₂

Si l'on construit les courbes de déshydratation en fonction de la température en portant en ordonnées les quantités d'eau dégagées, comptées en molécules (p. 1631, 1636), on constate que dans toutes les terres essayées, et d'une façon constante, le départ de l'eau combinée commence à 450° pour être fini à 500°.

D'une façon très nette, il y a parallélisme et souvent superposition presque absolue des courbes de déshydratation des matières naturelles et des produits de fractionnement par lévigation.

L'allure du phénomène peut présenter quelques anomalies en dehors des limites de 450° et 500°, mais, dans une première approximation, elles ne semblent pas devoir retenir l'attention; les courbes relatives à l'argile de Hammam-Meskoutine reflètent l'hétérogénéité de ces terres, celle relative à l'Halloysite des Eyzies indique un point particulier à 800°.

Il y a départ progressif et lent de l'eau hygroscopique; à 450° il y a départ de toute l'eau combinée, et la durée du phénomène peut quelque peu varier avec les échantillons mis en expérience.

Cette étude systématique du phénomène de déshydratation des argiles, qui a permis de se placer toujours dans les mêmes conditions d'expérience, précise définitivement l'intervalle de température dans lequel il se place.

N° 136. — Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques ; par M. Emile ANDRÉ.

(6.6.1923.)

On considère, d'une manière générale, que la liaison éthylénique est caractérisée par la propriété de fixer par addition deux atomes d'halogènes. C'est le brome qui représente le réactif de choix pour réaliser cette réaction, le chlore est d'un maniement dangereux et donne trop facilement des dérivés de substitution ; quant à l'iode, les renseignements fournis à son sujet dans les ouvrages de chimie sont contradictoires. Les traités de chimie générale indiquent que l'iode ne se fixe que très peu sur la liaison éthylénique, les traités de chimie analytique indiquent au contraire que l'on désigne sous le nom d'indice d'iode, la quantité d'iode que peut fixer, par addition, dans des conditions déterminées, 1 gr. d'une huile, graisse ou autre substance contenant des composés éthyléniques.

Ce sont en réalité, les traités de chimie générale qui ont raison. Lorsqu'on détermine l'indice d'iode d'un corps gras, on ne fixe pas sur lui de l'iode mais du chlorure d'iode.

L'auteur de la méthode, le chimiste autrichien Hübl, n'a jamais dit, d'ailleurs, qu'il fixait de l'iode ; il a reconnu au contraire, que l'acide oléique pur, réagissant sur la solution alcoolique d'iode et de sublimé, est transformé en un acide chloro-iodo-stéarique (1) qu'il a décrit. L'indice d'iode devrait porter le nom d'indice de chlorure d'iode exprimé en iode; au reste, le réactif de Hübl, solution alcoolique d'iode et de sublimé corrosif, est de plus en plus abandonné aujourd'hui.

On le remplace par la solution acétique de chlorure d'iode (réactif de Wijs) ou par la solution acétique de bromure d'iode (réactif de Hanus). On détermine, en employant ce dernier réactif, l'indice de bromure d'iode exprimé en iode.

Les renseignements que l'on trouve dans la littérature chimique, sur le pouvoir d'addition de l'iode employé sous la forme d'un réactif ne contenant aucun autre halogène, sont très vagues. L'iode, dit Hübl, agit très paresseusement sur les corps gras, à la température ordinaire; à chaud la réaction se complique et donne lieu à un dégagement d'acide iodhydrique. J'ai eu la curiosité de

(1) *Dingler's polytech. Journ.*, 1884, t. 253, p. 281.

préciser ces données vraiment insuffisantes, et j'ai consigné dans le présent mémoire le résultat de mes premières recherches.

On sait que l'iode possède la curieuse propriété de donner des solutions diversement colorées suivant la nature du solvant utilisé. La solution d'iode dans le sulfure de carbone et dans le tétrachlorure de carbone est franchement violette ; dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, la solution est brun foncé. Entre ces deux nuances extrêmes il existe toute une gamme passant par le rouge violacé, le rouge et le rouge brun.

Les recherches qui ont été faites sur l'iode dissous sont plutôt d'ordre physico-chimique que chimique. Les nombreuses déterminations cryoscopiques de MM. Gauthier et Charpy, et celles d'un certain nombre d'autres auteurs, ont permis d'établir que la molécule d'iode est moins condensée dans les solutions violettes que dans les solutions brunes ; elle correspondrait à une molécule I^2 dans les premières et à une molécule I^4 dans les secondes. Les solutions dont la nuance est intermédiaire entre le violet et le brun correspondraient à des mélanges en proportions variables de molécules I^2 et de molécules I^4.

MM. Gauthier et Charpy ont montré, d'autre part, que l'iode en solutions brunes parait posséder une activité chimique plus grande que l'iode en solutions violettes. Le mercure donne avec les solutions brunes de l'iodure mercurique, il donne avec les solutions violettes de l'iodure mercureux. Si le mercure est amalgamé avec le plomb, l'iodure mercurique qui prend naissance est réduit par ce dernier métal, il se forme de l'iodure de plomb ; au contraire, le plomb est à peine attaqué dans le cas des solutions violettes parce qu'il n'y a pas formation d'iodure mercurique.

Mes expériences ont porté sur les solutions d'iode dans les dissolvants suivants :

Dissolvants.	Couleur de la solution.
Tétrachlorure de carbone	Violette.
Sulfure de carbone	Violette.
Chloroforme	Rouge-violacé ou rouge-brun.
Acide acétique	Brune.

L'iode a été purifié par trituration avec de l'iodure de potassium et sublimation, les dissolvants étaient les produits du commerce rectifiés à point fixe. Le tétrachlorure de carbone utilisé dans les premières expériences contenait la petite quantité de sulfure de carbone (1,5 à 2 0/0) qui existe toujours dans le produit du commerce, le chloroforme contenait les traces d'alcool (1 0/0) néces-

saires à assurer sa conservation. Le sulfure de carbone avait été, après rectification, conservé pendant plusieurs semaines sur de la tournure de cuivre, l'acide acétique avait été purifié par cristallisation et essorage du produit à l'état de fusion commençante.

Au préalable, j'ai déterminé la solubilité de l'iode dans ces divers liquides. J'ai trouvé que 1000 cc. de solution saturée d'iode à 17-18° contiennent :

Dissolvants.	Titre en iode.
Chloroforme (18°)	35 gr.
Tétrachlorure de carbone (1)	21
Sulfure de carbone (18°)	177
Acide acétique (15°)	21

Dans une première série d'expériences, j'ai comparé l'activité chimique des solutions : chloroformique (rouge violacé), tétrachlorocarbonique (franchement violette) avec celle de la solution acétique (brune). J'ai fait d'abord réagir ces diverses solutions sur quelques huiles végétales et animales, puis sur deux carbures éthyléniques, l'isoheptène et le phénylbutylène dont j'avais préparé une certaine quantité à l'occasion d'un travail antérieur (2). J'ai rectifié ces deux carbures qui s'étaient parfaitement conservés bien que leur préparation remontât à plus de dix ans.

Les conditions dans lesquelles je me suis placé tout d'abord n'étaient pas rigoureusement identiques ; j'ai employé les solutions iodées sans les ramener au même titre. Les différences de solubilité de ce métalloïde dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique ne sont pas extraordinairement marquées ; je tenais, d'autre part, à conserver à chacun de ces trois solvants, les avantages naturels qu'il pouvait posséder. Les expériences étaient conduites de la façon suivante :

J'ai d'abord déterminé, au moyen de la solution acétique de bromure d'iode (réactif de Hanus) l'indice d'iode des produits sur lesquels je désirais étudier l'action de l'iode seul, j'ai fait ensuite réagir sur eux un excès de chacune des trois solutions, chloroformique, tétrachlorocarbonique et acétique d'iode. Les prises d'essai ont varié de $0^{gr},07$ à $0^{gr},20$ suivant la capacité d'addition du produit, le volume de réactif iodé était calculé de façon à représenter pour chaque essai sensiblement la même quantité d'iode. La durée de contact était de 24 heures. La détermination de l'excès d'iode

(1) Produit purifié, exempt de CS^2. voir plus loin p. 1645.

(2) E. André. Recherches sur quelques composés acétyléniques. *Thèse Doctorat ès-sciences*. Paris 1912.

qui n'était pas entré en combinaison a été faite, suivant l'usage, après addition à chaque essai d'une certaine quantité (30 cc.) d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0. La quantité d'iode retrouvée atteignait au moins les 3/4 de la quantité mise en œuvre dans chaque essai.

Les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous. Je désigne par indice d'iode IBr, l'indice d'iode déterminé par la méthode de Hanus, en employant la solution acétique de bromure d'iode, et par indice d'iode I^2, l'indice d'iode déterminé avec les solutions ne contenant que de l'iode. Chacune des déterminations de l'indice d'iode I^2 est suivie de la valeur du rapport $\frac{I^2}{I.Br}$ ou :

$$\frac{\text{Indice d'iode}}{\text{Indice de bromure d'iode}}$$

qui permet de chiffrer l'activité chimique des solutions d'iode dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'acide acétique, en prenant celle de la solution de Hanus comme unité.

Substances.	Indice de bromure d'iode exprimé en iode (Hanus) ou indice I.Br.	Indices d'iode I^2 déterminés avec la solution d'iode dans :					
		Tétrachlorure de carbone.		Chloroforme.		Acide acétique.	
		Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.	Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.	Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.
Huile d'olive	84,2	52,7	0,62	60,6	0,72	45,0	0,53
— de sésame	109,0	55,1	0,50	70,1	0,64	48,3	0,44
— d'œillette	137,4	69,3	0,50	72,6	0,53	81,4	0,59
— de foie de morue.	159,3	77,6	0,49	91,1	0,57	97,4	0,61
Isoheptène 1.....	252,3	63,6	0,25	245,1	0,97	206,6	0,82
— 2.....	»	76,2	0,30	244,0	0,97	181,2	0,73
Phénylbutylène 1.....	191,7	32,3	0,16	160,2	0,83	153,1	0,80
— 2.....	»	43,5	0,22	156,1	0,81	144,2	0,75

Il résulte de la lecture de ces chiffres :

1° Que l'iode n'est pas un composé aussi inerte vis-à-vis des composés éthyléniques qu'on semble le croire ;

2° Que la solution violette d'iode dans le tétrachlorure de carbone est chimiquement peu active;

3° Que la solution rouge violacée dans le chloroforme et la solution brune dans l'acide acétique sont nettement plus actives, la solution chloroformique paraît être celle des deux qui agit le plus énergiquement puisque son emploi a permis, dans certains cas, isoheptène, de fixer jusqu'à 97 0/0 de la quantité d'halogène que l'on peut fixer en employant le bromure d'iode.

Je signale en passant une particularité assez curieuse. La solution chloroformique d'iode, additionnée d'une petite quantité d'huile ne conserve pas sa couleur rouge violacé, elle passe graduellement au rouge vineux, au rouge brun et devient complètement brune après quelques heures. J'ai constaté que ce curieux phénomène est plus rapide avec l'huile de foie de morue qu'avec les autres huiles. Il a été plus lent encore à se produire avec le phénylbutylène, avec l'isoheptène la coloration est passée seulement au rouge brun.

Lorsque j'ai communiqué ces résultats devant la Société chimique, en novembre 1921, il m'a été suggéré que la petite quantité de sulfure de carbone contenue dans le tétrachlorure pouvait avoir agi comme catalyseur de retardement et qu'il fallait peut-être lui imputer la faible activité chimique du réactif que j'avais employé. Désireux de faire quelques expériences nouvelles, j'ai remis à plus tard la publication de ces premiers résultats.

J'ai d'abord purifié du tétrachlorure de carbone de façon à l'avoir exempt de CS^2. La chose est assez malaisée et j'ai pu faire à ce sujet diverses remarques qui feront l'objet d'un autre mémoire. J'ai ensuite recommencé une série d'expériences mais j'ai dû me placer, cette fois, dans des conditions un peu différentes parce que je tenais à étudier également l'activité chimique de la solutio-d'iode dans le sulfure de carbone. La solubilité de l'iode dans ce dissolvant est tellement plus grande que dans les autres que j'ai jugé préférable de faire usage de solutions ramenées toutes au même titre. Pour plus de commodité, j'ai préparé des solutions d'iode $n/10$ dans le chloroforme, dans le tétrachlorure de carbone pur et dans l'acide acétique. A cette différence près, les expériences ont été conduites de la même façon. J'ai mis ces quatre réactifs en contact avec les substances suivantes : isoheptène, phénylbutylène, acide érucique et huile d'œillette. L'acide érucique provenait de l'huile de colza et avait été préparé spécialement; son point de fusion était de 33° et son indice d'iode de 74 (valeur théorique 75,1).

Substances.	Indice de bromure d'iode exprimé en iode (Hanus) ou indice I.Br.	Indices d'iode I^2 déterminés avec la solution d'iode dans							
		Tètrachlorure de carbone.		Sulfure de carbone.		Chloroforme.		Acide acétique.	
		Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.	Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.	Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.	Indice I^2.	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$.
Huile d'œillette 1.....	137,4	40,3	0,29	31,3	0,23	57,6	0,42	64,3	0,47
— 2.....	»	54,3	0,39	30,6	0,22	58,5	0,425	55,7	0,40
Acide érucique 1.....	74,0	39,2	0,53	23,4	0,32	47,0	0,63	46,6	0,63
— 2.....	»	38,7	0,52	30,9	0,42	41,7	0,56	47,6	0,64
Isoheptène 1.....	252,3	57,7	0,23	71,0	0,28	175,2	0,69	145,7	0,58
— 2.....	»	51,4	0,20	62,4	0,25	164,7	0,65	114,6	0,45
Phénylbutylène 1.....	191,7	47 5	0,24	31,4	0,15	57,3	0,30	134,7	0,70
— 2.....	»	40,8	0,21	34,3	0,17	90,9	0,47	116,6	0,58

Les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans le tableau précédent.

Comme il fallait s'y attendre, les solutions diluées et ramenées à la concentration $n/10$ se sont montrées moins actives que celles que j'avais employées dans la première série d'essais.

Le tétrachlorure de carbone purifié n'a pas donné une solution d'iode plus active que le produit commercial contenant une petite quantité de CS^2.

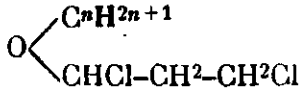
D'une façon générale, les solutions violettes (CS^2 et CCl^4) possèdent une activité chimique inférieure à celle de la solution rouge violacé dans le chloroforme et de la solution brune dans l'acide acétique.

Enfin, la réaction d'addition de l'iode employé seul, sur les composés éthyléniques, apparaît comme une réaction capricieuse dont les résultats peuvent varier beaucoup d'un essai à l'autre, toutes choses restant égales. Indépendamment des conditions de température et de concentration, il semble que la capacité d'addition de l'iode dépende à la fois de la nature du dissolvant employé et du composé chimique sur lequel la réaction se produit.

N° 137. — Les oxydes d'alcoylpropyle α-γ-dichlorés et les acétals correspondants, par W. DULIÈRE.

(13.9.1923).

Tous les dérivés dichlorés de l'oxyde d'éthyle sont aujourd'hui bien connus, le dernier, le dérivé α-β', ayant été préparé récemment par V. Grignard et A. Purdy (1). Il n'en est pas de même des dérivés dichlorés des oxydes d'alcoylpropyle dont l'intérêt, cependant, n'est pas moindre. Il était donc désirable de déterminer les conditions de leur préparation. Nous les avons recherchées pour les oxydes dichlorés en position α-γ du type général :

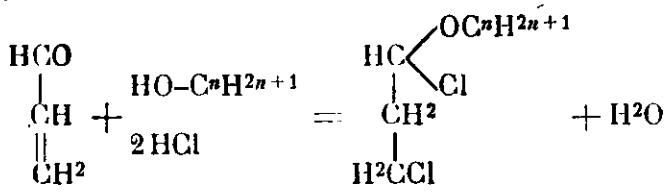


remarquables par la grande aptitude réactionnelle du chlore voisin de l'atome d'oxygène.

En fait, ces oxydes, tout au moins ceux qui correspondent aux premiers termes de la série carbonée, s'obtiennent facilement, à l'état très pur et avec des rendements très satisfaisants, si l'on

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, p. 982.

sature de gaz chlorhydrique sec, à une température voisine de — 10°, un mélange équimoléculaire d'alcool aliphatique et d'acroléine fraîche ou stabilisée. On peut représenter la réaction par l'équation suivante :



On obtient, quand la réaction est terminée, deux couches liquides de volume très différent, dont l'une, la plus abondante, inférieure ou supérieure suivant les cas, est constituée par l'éther dichloré, tandis que l'autre, moins importante, est une solution aqueuse de gaz chlorhydrique. L'éther, séparé par décantation, est séché sur du $CaCl^2$, puis soumis directement, sans neutralisation préalable, à la distillation sous pression réduite. A part les premières portions, encore chargées de gaz chlorhydrique, le reste du liquide donne un produit souvent très pur d'emblée, qui passe presque entièrement à une température fixe. La distillation laisse toujours après elle un résidu goudronneux, d'autant plus abondant qu'on s'élève davantage dans la série carbonée.

Les rendements sont généralement bons, si l'on introduit dans le mélange une quantité suffisante de HCl et si l'on a soin d'éviter un excès d'alcool pour empêcher la formation d'acétal.

Les oxydes dichlorés que l'on prépare ainsi sont des corps liquides, incolores, à odeur piquante caractéristique. Chauffés à la pression ordinaire, ils ne distillent pas, mais se décomposent, en goudronnant, avec dégagement de HCl. La distillation sous pression réduite permet de les obtenir très purs, surtout si elle est conduite rapidement pour éviter la légère décomposition que provoque une caléfaction prolongée, même à basse température. Neutres, ils fument légèrement à l'air et se conservent très longtemps sans altération; faiblement acides, ils fument abondamment et brunissent rapidement. Ils ne se mélangent pas à l'eau, mais se décomposent à son contact en perdant du HCl.

L'éther et le benzène les dissolvent complètement. Nous nous sommes servi, avec d'excellents résultats, du dernier de ces solvants pour les déterminations cryoscopiques.

Les alcools aliphatiques, surtout peu carbonés, agissant sur les éthers dichlorés α-γ, les transforment en acétals par réaction avec le chlore en position α. C'est là une méthode de préparation des

acétals, avantageuse avec les alcools méthylique et éthylique, moins bonne avec les alcools supérieurs, la réaction perdant progressivement de son intensité. A chaque oxyde $CH^2Cl.CH^2.CH(OC^nH^{2n+1})Cl$ correspond ainsi un acétal $CH^2Cl.CH^2.CH(OC^nH^{2n+1})^2$. Si l'alcool qu'on fait agir possède un radical alcoylique plus carboné que celui déjà fixé sur l'éther, il le déplace partiellement. C'est ainsi que CH^3OH, agissant sur l'oxyde dipropylique dichloré, met en liberté de l'alcool propylique.

Les éthers dichlorés donnent avec les solutions aqueuses de $AgNO^3$ un précipité abondant de AgCl qui correspond quantitativement à la moitié du chlore contenu dans leur molécule. On peut utiliser cette réaction pour un dosage rapide des éthers; bien que la méthode ne soit pas d'une précision rigoureuse, les résultats variant légèrement avec les conditions dans lesquelles on opère, elle peut, grâce à sa rapidité, rendre des services pour suivre la marche d'une opération.

Les oxydes dichlorés réagissent fortement avec les combinaisons organo-magnésiennes pour donner des éthers monochlorés sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

Outre la méthode indiquée plus haut, les acétals correspondant aux oxydes dichlorés s'obtiennent encore aisément en ajoutant goutte à goutte ainsi que Wohl (1) l'a fait pour l'acétal diéthylique, une molécule-gramme d'acroléine à deux molécules-grammes d'alcool saturé de HCl et fortement refroidi. Ces acétals sont des corps liquides, incolores, à odeur plutôt agréable, non piquante. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques ordinaires. Les termes inférieurs n'ont pas à froid d'action sur les solutions de $AgNO^3$, mais les troublent légèrement à chaud; à partir de l'acétal propylique, le trouble commence à apparaître même à froid.

A part l'acétal diméthylique qui distille à une température identique à l'oxyde de méthylpropyle dichloré, les acétals ont un point d'ébullition plus élevé que les oxydes correspondants. L'écart entre les points d'ébullition va en augmentant à mesure que les composés deviennent plus carbonés.

La détermination des densités à 20° de tous ces corps conduit à une observation qui mérite d'être signalée. Dans la série homologue des oxydes dichlorés, comme dans celle des acétals, la densité varie en sens inverse de l'accroissement moléculaire sans cependant que cette diminution soit proportionnelle aux variations du

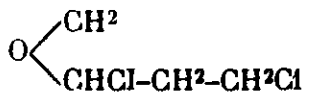
(1) Wohl, *Ber. D. ch. G.*, t. **31**, p. 1797.

nombre de $>CH^2$. La différence, par contre, entre l'oxyde et l'acétal correspondant — le premier étant toujours plus dense que le second, — est constante, au point que la densité de l'acétal est égale à celle de l'oxyde diminuée de 0,130. Pour les corps que nous avons étudiés, le remplacement du chlore de l'oxyde par le groupement, $-OC^nH^{2n+1}$ modifie donc la densité d'une valeur toujours identique, quelles que soient les variations de *n*. C'est ce que moutre le tableau suivant :

Dérivés	Oxydes dichlorés		Acétals chlorés		Différences entre l'oxyde et l'acétal.
	Densités	Différences	Densités	Différences	
D.-Méthylique.....	1.187		1.059		0.128
		0.065		0.068	
D.-Ethylique	1.122		0.991		0.131
		0.022		0.019	
D.-Propylique	1.100		0.972		0.128
		0.033		0.036	
D.-Butylique	1.067		0.936		0.131
		0.040			
D.-Amylique	1.027				

Partie expérimentale.

I. — *Oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré.*



A 52 grammes d'acroléine stabilisée Poulenc, nous avons ajouté 30 grammes d'alcool méthylique; la solution, fortement refroidie par un mélange de glace et de sel, a absorbé, après 3 heures, 76 grammes d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Des deux couches formées, l'inférieure, incolore, pesait 123 grammes et était constituée par l'oxyde dichloré; la supérieure, légèrement jaunâtre, de 35 grammes, était formée par l'eau qui avait pris naissance au cours de la réaction et s'était saturée d'acide chlorhydrique. La théorie prévoyant 132 grammes d'éther, le rende-

ment brut est très satisfaisant. Soumis, après dessiccation, à la distillation sous pression réduite, la couche supérieure perd d'abord de grandes quantités de HCl et donne ensuite 95 grammes d'un produit qui passe, presque tout entier, à température fixe. Rendement : 72 0/0. On n'observe pas de portion supérieure.

Propriétés. — L'oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré bout à 45° sous une pression de 12 mm. de mercure. Sa densité liquide à 20° par rapport à l'eau est de 1,187.

Son indice de réfraction à 20° (Raie D) est de 1,44777.

Réfraction moléculaire trouvée : 32.23.

Réfraction moléculaire calculée (1) : 32.05.

Analyse. — 0gr,1317 de substance ont fourni 0gr,06750 de H^2O et 0gr,1657 de CO^2. — Le dosage du Cl total par la méthode de Carius a donné 0gr,5667; de AgCl pour 0gr,2896 de substance. D'un autre côté, 0gr,2561 de substance ont précipité 17cc,6 d'une solution décinormale de $AgNO^3$. — Trouvé : C 0/0, 34.3; H 0/0, 5.7; Cl total 0/0, 48.5; 1/2 Cl 0/0, 24.4. — Calculé : C 0/0, 33.5; H 0/0, 5.7; Cl total 0/0, 49.6; 1/2 Cl 0/0, 24.8.

L'*acétal correspondant* est l'acétal diméthylique de l'aldéhyde propionique-β-chloré :

$$HC(OCH^3)^2-CH^2-CH^2Cl$$

On l'obtient suivant la méthode générale, par simple contact prolongé de l'oxyde chloré avec l'alcool méthylique. Le mélange des deux liquides s'accompagne d'un dégagement de chaleur notable. La transformation est presque intégrale. On lave le produit et on le dessèche sur du $CaCl^2$. Sous une pression de 12 mm. de mercure, cet acétal bout à 45°, soit donc une température identique à celle de l'éther dont il dérive. Pur, il ne doit donner aucun trouble avec une solution diluée de $AgNO^3$.

Sa densité à 20° par rapport à l'eau est de 1,059.

Son indice de réfraction N_D 20° est de 1,41631.

La réfraction moléculaire trouvée est de 32,84, la réfraction calculée étant de 33,44.

Analyse. — 0gr,1018; de substance ont fourni 0gr,1582 de CO^2. 0gr,2286 ont donné 0gr,2390 de AgCl (Carius). — Trouvé : C 0/0, 42.3; Cl 0/0, 25.8. — Calculé : C 0/0, 43.3; Cl 0/0, 25.7.

Cryoscopie. — 2gr,238 dissous dans 28gr,75 de benzène ont donné un abaissement du point de congélation de 2°,84, ce qui conduit à un poids moléculaire de 137, au lieu de 138,5.

(1) Formule de Lorenz et Lorentz. Données atomiques d'Eisenlohr.

II. — *Oxyde d'éthylpropyle-α-γ-dichloré.*

$$O\begin{cases} CH^2-CH^3 \\ CHCl-CH^2-CH^2Cl \end{cases}$$

La préparation ressemble en tous points à celle de l'oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré. Le rendement brut de l'opération a été de 83 0/0.

C'est un liquide qui bout à 56°, sous 12 mm. de pression.

Sa densité à 20° est de 1,122 et son indice de réfraction de 1,44235.

Réfraction moléculaire trouvée : 37,01 ; calculée : 36,66.

Analyse. — 0gr,1195 de substance ont fourni 0gr,067 de H^2O et 0gr,171 de CO^2. 0gr,3023 ont donné 0gr,5565 de AgCl (Carius). 0gr,362 ont précipité 22cc,5 de $AgNO^3$ $n/10$. — Trouvé : C 0/0, 38.8 ; H 0/0, 6.2 ; Cl total 0/0, 45.54 ; 1/2 Cl 0/0, 22.1. — Calculé : C 0/0, 38.2 ; H 0/0, 6.3 ; Cl total 0/0, 45.56 ; 1/2 Cl 0/0, 22.7.

Cryoscopie. — 3gr,34 de substance, dissous dans 28gr,5 de benzène, ont donné pour valeur de Δ : 3°,75, ce qui donne un poids moléculaire de 157, qui est le poids moléculaire théorique.

L'*acétal diéthylique* correspondant $HC(OC^2H^5)^2-CH^2-CH^2Cl$ est connu depuis longtemps ; il a été préparé par Wohl par la méthode indiquée plus haut. On l'obtient très facilement encore en ajoutant l'alcool à l'éther dichloré.

D'après Wohl, il bout à 74° sous une pression de 20 mm. de mercure.

Sa densité à 20° est de 0,991.

III. — *Oxyde de dipropyle-α.γ-dichloré.*

$$O\begin{cases} CH^2-CH^2-CH^3 \\ CHCl-CH^2-CH^2Cl \end{cases}$$

Il se prépare comme les précédents; après saturation par HCl, le mélange est ici plus fortement coloré, et les deux couches, à cause de leurs densités presque égales, sont moins nettement séparées. L'oxyde bout à 65° sous une pression de 12 mm. de mercure.

$D_{20} = 1,100$; $N_D^{20} = 1,44576$. — Réfraction moléculaire trouvée : 41,4; calculée : 41,28.

Analyse. — 0gr,1747 de substance ont donné 0gr,2658 de CO^2 et 0gr,110 de H^2O. 0gr,5193 de substance ont précipité 32cc,4 de $AgNO^3$ $n/10$. 0gr,2688 ont

donné 0gr,4507 de AgCl. — Trouvé : C 0/0 41.5; H 0/0, 6.8; Cl total 0/0, 41.4; 1/2 Cl 0/0, 20.9. — Calculé : C 0/0, 42.1; H 0/0, 7.0; Cl total 0/0, 41.5; 1/2 Cl 0/0, 20.75.

Cryoscopie. — 2gr,735 de substance, dissous dans 25 gr. de benzène, donnent pour valeur de Δ : 3°24, le poids moléculaire trouvé est donc 170 au lieu de 171, poids moléculaire théorique.

L'*acétal dipropylique* $HC(OC^3H^7)^2$-CH^2-CH^2Cl :

La préparation à partir de l'éther dichloré est beaucoup moins complète que pour les acétals précédents. Le rendement est meilleur en laissant tomber, goutte à goutte, l'acroléine dans un excès d'alcool propylique, saturé de HCt et fortement refroidi.

Cet acétal bout à 87° sous 20 mm. de pression.

$D_{20} = 0,972$; $N_D^{20} = 1,42871$. — Réfraction moléculaire trouvée : 51,55; calculée : 51,91.

Cryoscopie. — 0gr,8430 dissous dans 18gr,067 de benzène, on abaisse le point de congélation de 1°,2, ce qui conduit à un poids moléculaire de 194,4, le poids moléculaire réel étant de 191,5.

IV. — *Oxyde d'isobutylpropyle-α.γ-dichloré.*

$$O\begin{cases} CH^2-CH(CH^3)^2 \\ CHCl-CH^2-CH^2Cl \end{cases}$$

La saturation par le gaz chlorhydrique du mélange d'acroléine et d'alcool isobutylique, sépare le liquide en deux couches très foncées, à peines distinctes; l'éther formé occupe ici la partie supérieure, tandis que la couche inférieure est constituée par l'eau saturée d'acide.

L'oxyde bout à 89° sous une pression de 21 mm. de mercure.

$D_{20} = 1,067$; $N_D^{20} = 1,44305$. — Réfraction moléculaire trouvée : 45,969; calculée : 45,903.

Analyse. — 0gr,1061 de substance ont donné 0gr,179 de CO^2 et 0gr,0715 de H^2O. 0gr,3005 ont donné 0gr,4603 de AgCl. 0gr,2551 ont précipité 13cc,5 de $AgNO^3$ $n/10$. — Trouvé : C 0/0, 46.0; H 0/0, 7.4; Cl total 0/0, 37.8; 1/2 Cl 0/0, 18.7. — Calculé : C 0/0, 45.4; H 0/0, 7.5; Cl total 0/0, 38.3; 1/2 Cl 0/0, 19.1.

Acétal disobutylique correspondant : $HC(OCH^2$-CH-$(CH^3)^2)^2$-CH^2CH^2-Cl. — L'addition de l'alcool isobutylique à l'oxyde d'isobutyl-propyle ne s'accompagne pas de dégagement appréciable de chaleur. Le rendement en acétal est mauvais, même en chauffant à 60°. Pour obtenir l'acétal, il est préférable, comme pour le précédent, de laisser tomber l'acroléine dans un excès d'alcool isobutylique saturé de HCl à froid. L'acétal que l'on recueille ainsi distille à 105° sous une pression de 12 mm. de mercure.

Sa densité à 20° par rapport à l'eau est de 0,936.

L'acétal isobutylique se conserve encore bien.

Un échantillon de 15 grammes, purifié par distillation, n'a que faiblement jauni après dix jours.

Analyse. — 0gr,1313 de substance ont donné 0gr,0.0817 de AgCl. — Touvé pour le chlore : 0/0, 15.3. — Calculé pour l'acétal isobutylique : 0/0, 15.9.

V. — *Oxyde d'isoamylpropyle-α.γ-dichloré.*

$$O\begin{cases} CH^2-CH^2-CH(CH^3)^2 \\ CHCl-CH^2-CH^2Cl \end{cases}$$

Préparé comme les autres oxydes, ce corps distille à 103°, sous une pression de 20 mm. de mercure. Sa densité à 20°, par rapport à l'eau, est de 1,027.

C'est un liquide incolore, mais qui brunit légèrement déjà après quelques heures. Au bout d'une semaine, deux échantillons de ce corps étaient, en grande partie, décomposés.

Analyse. — 0gr,2599 de produit fraîchement distillé ont donné 0gr,3698 de AgCl. — Trouvé : Cl 0/0, 35.1. — Calculé : Cl 0/0, 35.6.

Nous n'avons pas étudié l'acétal isoamylique, de grandes difficultés se présentant pour la distillation des termes supérieurs.

Nous exprimons, en terminant, toute notre gratitude à M. le professeur Malengreau, qui nous a dirigé dans ce travail.

(Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Louvain.)

N° 138. — Sur la composition et la constitution de l'acide élaeostéarique, par M. L. MAQUENNE.

(5.9.1924.)

Dans un mémoire récent, M. Vercruyssen (1), en reprenant l'étude de l'acide élaeostéarique, annonce que par oxydation permanganique ce corps se scinde régulièrement en acide valérianique normal, acide azélaïque et acide carbonique d'où il conclut, d'accord en cela avec Riko Majima (2), que sa formule doit contenir deux liaisons multiples, s'appuyant sur le cinquième ot le neuvième atome de carbone, comptés à partir du méthyle terminal. Ce sont exactement les conclusions auxquelles je suis

(1) *Bull. Soc. ch. de Belgique*, t. **32**, p. 151.

(2) *Berichte*, t. **42**, p. 674; *Centralbl.*, 1909, t. **1**, p. 912.

arrivé, il y a plus de 20 ans (1), avec plus de précision encore, puisque, dans la note que j'ai consacrée à cette étude, j'ai démontré que la formule admise à cette époque est inexacte et doit être remplacée par $C^{18}H^{30}O^2$, qui fait de ce corps un composé à la fois éthylénique et acétylénique. L'erreur dans laquelle sont tombés tous les expérimentateurs qui se sont occupés de l'acide élaeostéarique tient à son extrême oxydabilité qui oblige à prendre les précautions les plus minutieuses pour préparer l'échantillon qu'on destine à l'analyse. Je rappellerai seulement à ce propos que deux opérations portant sur son stéréoisomère fusible à 71°, un peu moins altérable et par conséquent offrant plus de garanties de pureté que le produit initial fusible à 48°, m'ont donné 10,86 et 10,89 0/0 d'hydrogène, nombres incompatibles avec la formule généralement admise $C^{18}H^{32}O^2$, qui exige 11,43 0/0, et très voisins du chiffre théorique 10,71. Il suffit de quelques heures d'exposition à l'air ou même de conservation dans un vide imparfait pour que l'on trouve à la combustion 0,5 0/0 d'hydrogène en plus et à peu près autant de carbone en moins. Quant au point de fusion 48°, il est parfaitement exact et d'accord avec celui qu'avait déjà donné Cloez il y a près de 50 ans. C'est évidemment parce qu'il a opéré sur un produit ayant subi l'action de l'air que Kametaka (2) lui assigne le point de fusion 43-44° et la formule erronée $C^{18}H^{32}O^2$, par laquelle on persiste, malgré mes observations, à représenter l'acide élaeostéarique.

N° 139. — Transposition semipinacolique. Nécessité de la présence du radical phényle dans les transpositions semipinacoliques; par **Mlle J. LÉVY.**

(27.9.1923.)

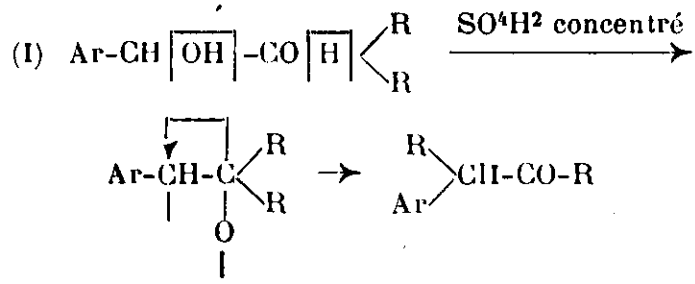
Les recherches entreprises dans ces dernières années par M. Tiffeneau et ses collaborateurs ont permis de classer définitivement les phénomènes transpositeurs qu'on observe dans la série des glycols trisubstitués et de leurs dérivés.

Ces transpositions correspondent à deux types bien définis : le type semipinacolique qui se rattache à la transposition pinacolique, et le type semihydrobenzoïnique qui se rattache à la transposition hydrobenzoïnique.

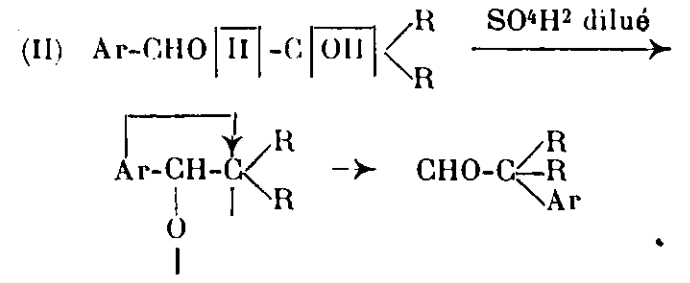
Dans le groupe des glycols, on sait que certains aryldialcoyl-

(1) *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 696.
(2) *Centralbl.*, 1903, t. **2**, p. 657.

glycols et les oxydes d'éthylènes correspondants peuvent, suivant le réactif, donner lieu aux deux types de transpositions :

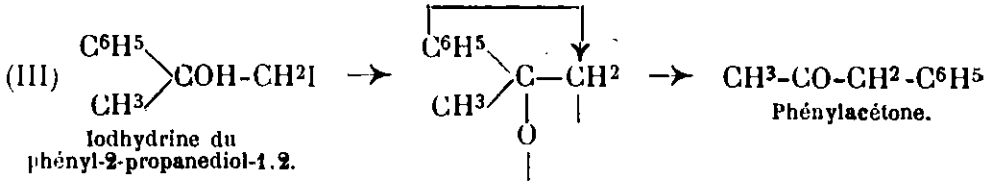


Transposition semipinacolique (migration d'un radical aliphatique).

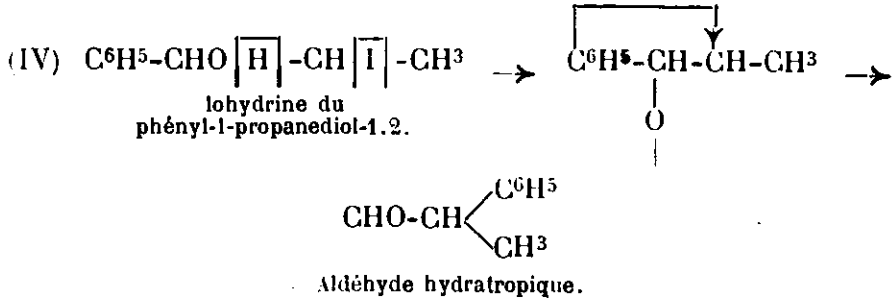


Transposition semihydrobenzoïnique (migration d'un radical aromatique).

Dans le groupe des iodhydrines de glycols, on trouve également les deux types de transpositions, mais il faut recourir à des glycols différents :



Transposition semipinacolique (migration d'un radical aromatique).



Transposition semihydrobenzoïnique (migration d'un radical aromatique).

Un examen attentif de ces quatre réactions montre que dans deux d'entre elles (II et IV) la migration est phénylique (migration

d'un radical aromatique), tandis que dans les deux autres (I et III) c'est tantôt un radical acyclique, tantôt un radical aromatique qui émigre.

M. Tiffeneau en a conclu qu'en série semihydrobenzoïnique la migration est exclusivement phénylique si bien qu'elle n'a plus lieu avec les glycols bisecondaires dans lesquels deux radicaux acycliques remplacent les deux radicaux aromatiques. Par contre, en série pinacolique et semipinacolique, la migration n'est pas exclusivement phénylique; le radical migrateur peut, en effet, être acyclique lorsque, comme dans le schéma I, il n'existe que des radicaux acycliques sur le carbone qui est le siège du phénomène migrateur. C'est seulement lorsqu'il existe à la fois un radical cyclique et acyclique (comme dans le schéma III) ou, à plus forte raison, lorsqu'il existe deux radicaux cycliques que la migration est phénylique.

Dès lors, il y avait lieu de se demander si la transposition semipinacolique ne pourrait pas se produire en série exclusivement acyclique ou en série analogue, autrement dit si avec des glycols tels que le méthyldiéthylglycol et le benzyldiéthylglycol, on ne pourrait pas produire, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, les mêmes transpositions semipinacoliques que ce réactif produit avec les aryldialcoylglycols (schéma I).

J'ai constaté qu'il n'en est rien. Ces glycols soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué ou concentré ont fourni par déshydratation le même produit cétonique, non transposé :

$$\text{(V)}\quad CH^3\text{-}CHOH\text{-}C\boxed{OH}\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} \xrightarrow{-H^2O} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

$$\text{(VI)}\quad C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C\boxed{OH}\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

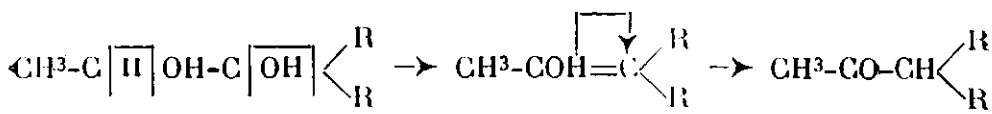
Ainsi, dans ces deux cas et dans les quelques autres que j'ai étudiés, c'est toujours l'oxhydryle tertiaire qui reste le moins stable et qui est éliminé; au contraire, avec les aryldialcoylglycols (1) la stabilité de l'oxhydryle tertiaire augmente avec la grandeur des alcoyles au point qu'avec le phényldibenzylglycol c'est l'oxhydryle secondaire qui est le moins stable et qui s'élimine même avec l'acide sulfurique dilué.

(1) M. Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 735. — M. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **25**, p. 111.

Ainsi la transposition semipinacolique n'a été réalisée jusqu'à présent qu'en série aromatique et dans cette série l'instabilité de l'oxhydryle secondaire paraît être conditionnée avant tout par la nature arylique du radical voisin de la fonction alcool secondaire. Probablement la capacité affinitaire considérable d'un tel radical intervient pour diminuer la stabilité de l'oxhydryle secondaire. On sait d'ailleurs que cette condition n'est pas suffisante et qu'il faut encore du côté de la fonction alcool tertiaire, soit une double substitution à capacité affinitaire très faible (deux radicaux benzyle) soit une double substitution à capacité affinitaire moyenne (deux méthyles, deux éthyles, etc.), mais, dans ce cas, seulement en présence d'acide sulfurique concentré.

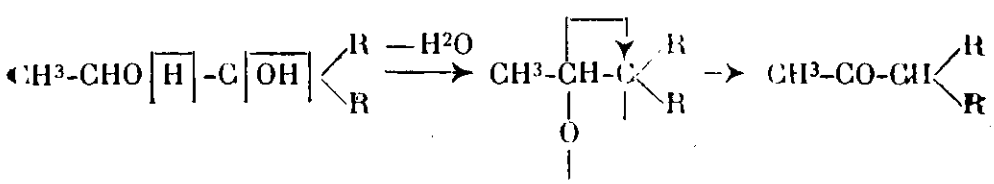
Quant à la déshydratation des glycols acycliques ou analogues formulée plus haut (V et VI), il est difficile d'en préciser le mécanisme.

On peut admettre qu'il y a déshydratation vinylique c'est-à-dire élimination de l'oxhydryle tertiaire avec l'hydrogène fixé au carbone voisin :



C'est du reste le mécanisme le plus probable si l'on tient compte de ce que dans la série des arylhydrobenzoïnes (1) l'hydrogène fixé au carbone de la fonction alcool secondaire devient moins stable que l'hydrogène de l'oxhydryle voisin lorsqu'un radical à forte capacité affinitaire (anysyle) est remplacé par un radical de capacité moindre (phényle).

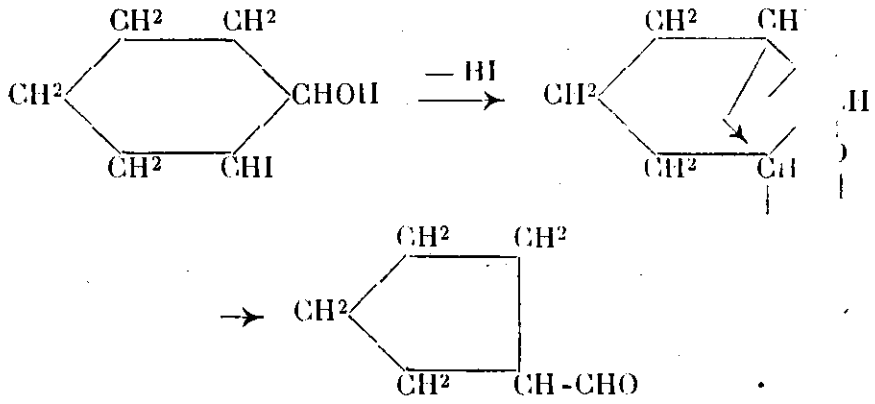
On pourrait cependant admettre qu'il y a déshydratation pinacolique ou oxydique et que l'absence de transposition tient à ce que l'hydrogène émigre de préférence à un radical acyclique :



Mais cette aptitude migratrice plus grande de l'hydrogène n'est nullement démontrée et, en série hydrocyclique, on sait, au con-

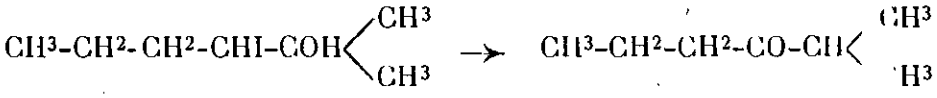
(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 445.

traire, que la chaîne hydrocyclique émigre de préférence atome d'hydrogène (1).

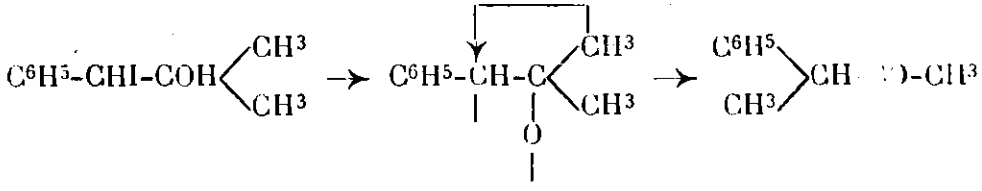


J'ai tenu à examiner le même problème dans le cas des iodhydrines de glycols.

J'ai étudié notamment l'iodhydrine du méthyl-2-hexylglycol-2.3. Celle-ci, traitée par le nitrate d'argent, se transforme en cétone non transposée et en un produit à point d'ébullition élevé, vraisemblablement un dimère du carbure initial (élimination de HOH) :



Par contre, l'iodhydrine du glycol aromatique de même structure (2) se transforme, partie en oxyde d'éthylène, partie en phényl-2-butanone-3 par transposition semipinacolique (élimination pinacolique de HI) :



Ainsi, ici encore le radical aromatique intervient pour diminuer la tendance à l'élimination oxydique ou vinylique de H^2O et de HI et à augmenter la tendance à l'élimination pinacolique. Cette particularité résulte très vraisemblablement de différences notables dans la répartition des affinités, comme on peut le concevoir étant donnée la capacité affinitaire considérable des radicaux aromatiques. Au point de vue des faits il convient, pour conclure, de

(1) Tiffeneau, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 771.
(2) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 800.

noter que dans le groupe des glycols trisubstitués, à côté des transpositions exclusivement phényliques dans lesquelles la migration n'a lieu que si le radical susceptible d'émigrer est arylique, il existe des transpositions qui n'ont lieu qu'en série cyclique et seulement lorsque le radical arylique est dans une position déterminée; dans ces transpositions, le radical migrateur peut être indifféremment cyclique ou acyclique.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU MÉTHYLDIÉTHYLGLYCOL

Méthyldiéthylglycol ou Éthyl-3-pentanediol.

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}COH\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Le méthyldiéthylglycol a déjà été préparé par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) par action de l'éther lactique sur une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle. Il bout à 194-197° à la pression ordinaire; sa densité à 20° est 0,957.

MM. Tiffeneau et Dorlencourt (2) ont traité le méthyldiéthylglycol par l'acide sulfurique au quart à l'ébullition; ils ont obtenu comme unique produit de déshydratation un produit qu'ils ont identifié à la diéthylacétone.

Reprenant l'étude de la déshydratation de ce glycol, je l'ai traité par l'acide sulfurique concentré à 0°. L'unique produit de déshydratation obtenu a été identifié par sa semicarbazone à la diéthylacétone (3) préparée à partir de l'éthylacétacétate d'éthyle. La déshydratation, quelque soit l'agent acide, a donc lieu suivant le schéma :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}C\left|\overline{OH}\right|\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Action de l'acide sulfurique concentré. — Le méthyldiéthylglycol est versé peu à peu dans l'acide sulfurique à 66° B. maintenu à 0°, il se dissout rapidement dans l'acide qui prend une coloration jaune orangé. Après avoir laissé les produits en contact 1 heure, on les verse dans de l'eau glacée, on épuise à

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 126.

(2) C'est par erreur qu'il a été indiqué comme point de fusion de cette semicarbazone 97°. Elle fond à 133-134°.

(3) Grignard, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 955.

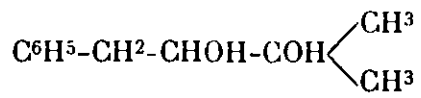
l'éther. Les éthers sont séchés puis évaporés. On rectifie le résidu. Il a une forte odeur camphrée et distille à 138-145°.

Ce produit traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude laisse déposer une semicarbazone cristallisée dont les aiguilles sont fusibles à 133-134°.

Un mélange de ce produit et de la semicarbazone de la diéthylacétone fond à 133-134° et n'accuse aucun abaissement du point de fusion.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU BENZYLDIMÉTHYLGLYCOL

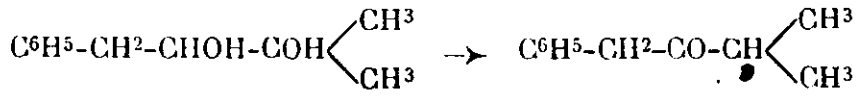
Benzyldiméthylglycol ou Phényl-4-méthyl-1-butanediol-2.3.



Le benzyldiméthylglycol a été préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le benzylglycolate d'éthyle.

C'est un produit bien cristallisé fusible à 64-65°. L'acide sulfurique, qu'il soit dilué ou concentré, le déshydrate et le produit unique de déshydratation a été identifié avec la méthyl-2-phényl-4-butanone-3 préparée par oxydation de l'alcool secondaire correspondant.

La déshydratation se fait donc par départ de l'oxhydryle tertiaire :



Préparation du benzylglycolate d'éthyle. — On agite 120 gr. d'aldéhyde phénylacétique avec une solution concentrée de bisulfite de soude; la combinaison cristallisée ainsi formée est essorée. On en fait ensuite une bouillie avec de l'eau, à laquelle on ajoute peu à peu et en maintenant le tout à 0°, une solution au demi de cyanure de sodium (50 gr. de NaCN pour 50 gr. H^2O). On laisse les produits en contact 1 heure en agitant fréquemment puis on verse dans l'eau glacée. On épuise alors la cyanhydrine à l'éther. Les solutions éthérées sont séchées sur du sulfate de soude et du chlorure de calcium. A la solution éthérée filtrée et maintenu à 0°, on ajoute 46 gr. d'alcool absolu, puis on fait passer un courant de HCl sec jusqu'à saturation. On laisse les produits en contact 12 h.; on verse alors la solution éthérée dans l'eau glacée. Les éthers

décan . après lavage au carbonate de soude, sont séchés et évap Le résidu distille à 170-173° sous 30 mm. (40 gr.).

Pr ation du benzyldiméthylglycol. — On ajoute peu à peu 14gr,4 benzylglycolate d'éthyle (1 mol.) dissous dans leur volu éther à une solution éthérée de magnésium méthyle prép vec 7 gr. de magnésium et 42 gr. d'iodure de méthyle (4 mo u chauffe ensuite au bain-marie 2 heures. On décompose nplexe par la glace et l'acide sulfurique au cinquième. On é a l'éther. Les éthers lavés au bisulfite de soude, puis au carbo te soude et à l'eau sont séchés, puis évaporés. Le résidu distil s le vide à 165-167° sous 21 mm. Le produit distillé crist spontanément par refroidissement. On obtient ainsi 10 g glycol qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 64 e glycol se présente sous l'aspect de fines aiguilles très s dans l'alcool, peu solubles dans l'eau. La solubilité est de . 0/0 à 20°.

Acti l'acide sulfurique concentré. — On ajoute peu à peu à 150 c cide sulfurique à 66° B. refroidi dans la glace 10 gr. de gly ement pulvérisé. L'acide se colore en jaune brun. On laisse l en contact 1 heure, on verse le produit dans l'eau et l'on épuise à l'éther. Les éthers séchés et évaporés laissent un résidu i pale qui distille à 130-140° sous 20 mm.

Le d at traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de ode en solution hydroalcoolique, laisse déposer d'abondants cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'alcool, fondent à 139-1 °. Cette semicarbazone est identique à la méthyl-2-phényl-4-o one-3 préparée synthétiquement (voir ci-dessous).

Actio l'acide sulfurique dilué au cinquième. — On chauffe à reflu ndant 4 heures 5 gr. de benzyldiméthylglycol avec 100 cc. cide sulfurique au cinquième (20 gr. de SO^4H^2 pour 100 cc. H^2O). On épuise ensuite à l'éther. Le produit isolé donne avec l rhydrate de semicarbazide, une semicarbazone fusible à 139- identique à celle qui a été obtenue dans la déshydratation ycol par l'acide sulfurique concentré.

Preparation de la méthyl-2-phényl-4-butanone-3 $(CH^3)^2=CH-CO-CH^2-CH^2-C^6H^5$). — Cette cétone est préparée par oxydation du méthyl- ényl-4-butanol-3 (1). Cet alcool secondaire est obtenu par a du chlorure de magnésium benzyle sur l'aldéhyde isobuty que. Il distille à 140-145° sous 30 mm. Oxydé par l'acide

(1) Blaise, *C. R.*, t. 132, p. 480.

chromique en solution acétique, il fournit la cétone correspondante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + O = H^2O + (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

A 15 gr. d'alcool secondaire dissous dans l'acide acétique, on ajoute 66 cc. d'une solution acétique d'acide chromique au 1/10. On fait bouillir quelques minutes et l'on verse la solution acide dans l'eau. Les éthers d'épuisement neutralisés sont séchés et évaporés. Le résidu liquide distille entre 230-240°. Il se combine au chlorhydrate de semicarbazide et donne une semicarbazone fusible à 140-141°. Un mélange de ce produit avec celui qui a été obtenu à partir de la déshydratation du benzyldiméthylglycol fond à 140-141°.

La cétone régénérée de la semicarbazone distille à 234-235°.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU BENZYLDIÉTHYLGLYCOL

Benzyldiéthylglycol ou Phényl-5-éthyl-3-pentanediol-3.4.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Le benzyldiéthylglycol est obtenu par action du bromure de magnésium éthyle sur le benzylglycolate d'éthyle. C'est un corps bien cristallisé fusible à 79-80°. Traité par l'acide sulfurique concentré ou dilué il a donné un produit combinable à la semicarbazide. Je n'ai pas identifié ce produit d'une façon absolue mais les résultats obtenus avec l'homologue inférieur permettent de penser que la déshydratation a lieu sans transposition moléculaire par départ de l'oxhydryle tertiaire :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Préparation du benzyldiéthylglycol. — On ajoute 19gr,4 de benzylglycolate d'éthyle dissous dans son volume d'éther (1 mol.) à une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 9gr,6 de magnésium et 44 gr. de bromure d'éthyle (4 mol.). Après avoir chauffé le complexe 2 h. au bain-marie, on le décompose

à la façon habituelle avec de la glace et de l'acide sulfurique au cinquième. On épuise ensuite à l'éther. Le produit isolé est cristallisé; purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole il donne de fines et légères aiguilles fusibles à 79-80°.

Action de l'acide sulfurique. — Ce glycol chauffé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique au cinquième, ou traité à 0° par l'acide sulfurique concentré, se déshydrate en donnant une huile qui distille à 160-170° sous 50 mm. Ce produit traité par le chlorhydrate de semicarbazide donne une semicarbazone fusible à 160-161°.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU BENZYLDIPHÉNYLGLYCOL

Benzyldiphénylglycol ou Triphényl-1.1.3-propanediol-1.2.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}COH\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Le benzyldiphénylglycol (1) est obtenu par action du bromure de magnésium phényle sur le benzylglycolate d'éthyle. Cristallisé dans l'alcool il fond à 149-150°. Traité par l'acide sulfurique concentré il donne un produit bien cristallisé qui a été identifié, par comparaison directe à la triphényl-1.1.3-propanone-2 déjà connue. La déshydratation a donc lieu par départ de l'oxhydryle tertiaire.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C\boxed{OH}\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right. \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Action de l'acide sulfurique concentré. — On ajoute 30 gr. de glycol finement pulvérisé à 200 cc. de SO^4H^2 à 66° refroidi dans de la glace. L'acide qui se colore d'abord en jaune orangé devient bientôt verdâtre. Le glycol ne se dissout pas dans l'acide et forme une masse résineuse verte. On prolonge le contact une 1/2 heure, puis on verse le tout dans l'eau glacée. Le produit isolé par épuisement à l'éther, cristallise rapidement et fond à 80 1/2-81 1/2. Ce produit a été identifié à la triphényl-1.1.3-propanone-3 (2) $(C^6H^5)^2.CH.CO.CH^2.C^6H^5$. Le mélange des deux produits fond à 81°.

(1) Mac Kenzie, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 1583.
(2) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 109.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU TRIBENZYLGLYCOL

Tribenzylglycol ou Diphényl-1.4-benzyl-2-butanediol-2.3.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}CH^2\text{-}C^6H^5\\CH^2\text{-}C^6H^5\end{cases}$$

Ce glycol est préparé par action du chlorure de magnésium benzyle sur le benzylglycolate d'éthyle.

Il est résistant aux acides dilués. Même après un chauffage à l'ébullition de plusieurs heures avec de l'acide sulfurique au cinquième il reste inattaqué. L'acide sulfurique concentré le transforme en un produit de formule brute $C^{23}H^{20}$ dont je n'ai pu démontrer la constitution.

Préparation. — On ajoute 26 gr. de benzylglycolate d'éthyle (1 mol.) dissous dans leur volume d'éther à une solution éthérée de chlorure de magnésium benzyle préparée avec 13 gr. de Mg et 65 gr. de chlorure de benzyle (4 mol.). On chauffe pendant 1 heure au bain-marie. On décompose alors, le complexe par la glace et l'acide sulfurique au cinquième. Le produit cristallise spontanément dans l'eau. Il est peu soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène; plus soluble dans le toluène, le xylol et l'acide acétique.

Action de l'acide sulfurique concentré. — 20 gr. de ce glycol sont ajoutés peu à peu dans 200 cc. d'acide sulfurique maintenu à 0°. On laisse en contact pendant 1 heure. Puis on verse le produit dans l'eau. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu dissous dans l'alcool à 95° cristallise peu à peu. Les cristaux purifiés à nouveau par une seconde cristallisation dans l'alcool fondent à 94-95°. Ce produit ne donne ni semicarbazone, ni oxime et ne réagit pas avec les dérivés organomagnésiens. Son analyse permet de lui attribuer la formule brute $C^{23}H^{20}$.

Combustion.....	H^2O : 0,071	CO^2 : 0,41125.	Substance : 0,123
	H 0/0 : 6,40	C 0/0 : 92,85	
Pour $C^{23}H^{20}$ calculé.	H 0/0 : 6,75	C 0/0 : 93,25	

DÉSHALOGÉNATION ARGENTIQUE DE L'IODHYDRINE DU MÉTHYL-2-HEXANEDIOL-2.3

Iodhydrine du méthyl-2-hexanediol-2.3.

$$(CH^3)^2\text{-}COH\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Cette iodhydrine a été préparée par fixation de l'acide hypoïodeux sur le méthyl-2-hexène-2.3, carbure qui résulte de la déshy-

dratation du méthyl-2-hexanol-2 obtenu lui-même par action du bromure de magnésium *n*-butyle sur l'acétone.

Méthyl-2-hexanol-2 $(CH^3)^2.COH.CH^2.CH^2.CH^3.CH^2$. — On fait tomber peu à peu 60 gr. d'acétone pure et sèche sur une solution éthérée de bromure de magnésium butyle obtenue à partir de 24 gr. de Mg et de 140 gr. de bromure de butyle normal. Après le traitement habituel on isole par distillation 95 gr. de méthyl-2-hexanol-2 bouillant vers 140-142° sous 760 mm.

Méthyl-2-hexène-2.3 $(CH^3)^2$-C=CH-CH^2-CH^3. — Le méthyl-2-hexanol-2 est distillé lentement en présence de ponce sulfurique. On lave le distillat à l'eau, on sèche et on rectifie. Le méthyl-2-hexène-2.3 bout à 95-98° sous 760 mm.

Iodhydrine du méthyl-2-hexanediol-2.3. Action du nitrate d'argent, formation de la méthyl-2-hexanone-3. — Le méthylhexène (50 gr.) est dissous dans 150 cc. d'éther aqueux, on ajoute 60 gr. d'oxyde jaune de mercure et en agitant on fait tomber par petites portions 125 gr. d'iode. Quand la réaction est terminée, on essore HgI^2 formé; la solution éthérée est agitée avec une solution contenant KI et un peu de bisulfite, puis lavée à l'eau. On la fait tomber peu à peu en agitant vivement et en refroidissant dans un excès de solution concentrée de nitrate d'argent. La solution éthérée est lavée, séchée puis évaporée. Le résidu est entraîné à la vapeur. La partie entraînée ne donne pas de combinaison bisulfitique. La distillation permet de séparer deux portions : 1° 110-130; 2° 170-230°.

La première portion peu abondante se combine à la longue au chlorhydrate de semicarbazide et donne une semicarbazone bien cristallisée qui fond à 117-118° ; ce point de fusion correspond à celui de la semicarbazone de la méthyl-2-hexanone-3 (1) $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CO.CH^2.CH^2.CH^3$. La seconde portion fixe le brome; sa densité à 0° est 0,910. Mais elle est légèrement colorée et peut encore contenir quelques traces d'iode. Son point d'ébullition élevé semble correspondre à celui des carbures en $C^{14}H^{28}$ (2).

Il n'y a donc pas eu de transposition mais uniquement formation d'une cétone sans modification de la structure comme dans le cas des glycols acycliques.

Laboratoire de M. Tiffeneau (Hôpital Boucicaut).

(1) Blaise, *C. R.*, t. **132**, p. 479.

(2) $CH^3(CH^2)^{11}.CH.CH^2$, Eb. 127 sous 15 mm., *B. Ch. G.*, t. **16**, p. 3021. $(C^7H^{14})^2$ de structure inconnue. Eb. 250°, *C. R.*, t. **135**, p. 488.

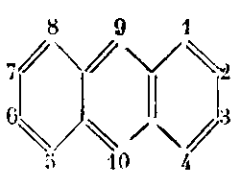
N° 140. — Les acides anthracènemonosulfoniques. Sulfonation d'hydrocarbures en milieu basique ou neutre; par **M. BATTEGAY** et **Ph. BRANDT**.

(1.9.1923.)

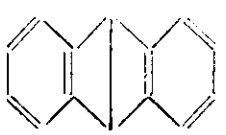
Les acides sulfonés de l'anthracène peuvent être obtenus soit par sulfonation directe de l'anthracène, soit par réduction des dérivés sulfonés de l'anthraquinone. De ces deux méthodes la sulfonation directe, qui semblerait à première vue présenter des avantages, n'est pas utilisée en grand, du moins jusqu'à présent. Elle mène toujours à plusieurs produits différents et nécessite par conséquent des séparations plus ou moins longues. Tous les dérivés de l'anthracène employés industriellement sont fabriqués à partir de dérivés anthraquinoniques. Pourtant des recherches ont été entreprises afin d'obtenir, avec des rendements convenables, les acides anthracène-monosulfoniques. Mais les publications faites sur ces travaux sont confuses et présentent entre elles des contradictions, si bien que nous avons été incités à examiner de plus près le problème, en recherchant le moyen le meilleur d'obtenir les acides anthracènemonosulfoniques par sulfonation directe et en essayant de trancher les contradictions de la littérature (1).

En faisant varier, dans nos essais de sulfonation, le diluant dans lequel nous opérons, nous avons réalisé une sulfonation de l'anthracène, en milieu neutre ou franchement pyridinique, au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium, ce qui équivaut en fait à une sulfonation en milieu basique (2).

Nous avons recherché, à cette occasion, comment l'introduction du groupe $-SO^3H$ était orientée dans la molécule de l'anthracène. La formule de constitution de cet hydrocarbure :



ou



(1) La confusion de la littérature ayant trait à la sulfonation de l'anthracène a frappé également d'autres chercheurs. Nous trouvons une indication à ce sujet dans l'ouvrage de M. de Barry Barnett, *Anthracène and Anthraquinone*, Baillière Tindall et Cox, London, 1921, qui a paru pendant l'exécution de notre travail; *Revue générale des Sciences*, 1922, p. 502.

(2) Voir note préliminaire, *Bull. de la Soc. ind. de Mulh.*, procès-verbal du Comité de Chimie du 12 octobre 1921; *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 910.

présente pour une monosubstitution trois emplacements différents et permet, par conséquent, de prédire l'existence de trois acides isomères : l'α ou 1-, le β ou 2-, et le γ méso- ou 9-monosulfoanthracène.

Le premier auteur qui décrit les acides anthracènemonosulfoniques est Linke (1). Il prétend les obtenir en chauffant au bain-marie une partie d'anthracène et trois parties d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau avec une coloration brune. Ce travail donne lieu à une première contradiction. Les essais répétés par Liebermann (2) ne conduisirent pas du tout au résultat attendu, et Liebermann n'obtient que des acides disulfoniques, à savoir les acides 1.5 et 1.8 anthracènedisulfoniques (3). Il apparaissait, d'ores et déjà, que l'anthracène se sulfonait plus facilement que le naphtalène et qu'il fallait opérer avec des précautions spéciales. Graebe et Liebermann (4), puis Liebermann et von Rath (5) obtinrent de petites quantités d'un acide monosulfonique en sulfonant l'anthracène avec de l'acide concentré. Ces auteurs ne donnent aucune précision sur leur manière d'opérer. Devant le peu de succès de ses tentatives, Liebermann renonce, par la suite, à préparer par sulfonation directe les acides anthracènemonosulfoniques, pour les préparer avec d'excellents rendements par réduction des dérivés correspondants de l'anthraquinone, procédé devenu industriel depuis. La réduction peut s'opérer, soit avec de l'acide iodhydrique et du phosphore blanc ou rouge (6), soit avec du zinc et de l'ammoniaque (7), ou bien encore avec de l'amalgame de sodium (8).

La Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis prit, de son côté, un brevet sur un procédé consistant à sulfoner l'anthracène au moyen d'un acide sulfurique de 67 0/0 (53° B°) à une température de 120 à 135° (9), ou à sulfoner avec du bisulfate de sodium, potassium ou ammonium ou encore avec les résidus de la fabrication de l'acide nitrique, c'est-à-dire un mélange de sulfate et bisulfate de sodium à une température

(1) *J. pr. Chem.* (2), t. **11**, p. 72 et Bl. 1876, t. **25**, p. 34.
(2) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 592.
(3) *Ann. de Chem.*, t. **212**, p. 543.
(4) *D. ch. G.*, t. **1**, 1868, p. 186.
(5) *D. ch. G*, t. **8**, p. 246.
(6) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 589.
(7) *Ann.*, t, **212**, p. 57, et *D. ch. G.*, t. **15**, p. 852.
(8) Liebermann et Bischoff, *D. ch. G.*, t. **13**, p. 47.
(9) D.R.P. 72226, Fried., t. **3**, p. 195.

de 140-145° (1). On obtiendrait surtout un acide monosulfonique, dans lequel de Barry Barnett (2) voit un acide α, alors qu'il ressort d'un travail de W. Hefter (3) que ce produit, identifié par Liebermann, est un acide β, et, en quantité moindre, trois acides disulfoniques (4), dont on peut augmenter les rendements jusqu'à obtenir l'un d'entre eux comme produit principal de la réaction en augmentant les quantités d'acide employées (5). Une nouvelle contradiction surgit ici. Ce procédé ne donnerait que presque exclusivement des acides disulfonés (6).

Il semble bien résulter de ce qui précède que, toutes les fois qu'on essaye de sulfoner directement l'anthracène en milieu d'acide sulfurique, on obtient des acides disulfonés. Il restait donc à essayer une sulfonation dans un milieu n'ayant pas d'action sur l'anthracène ou ses produits de sulfonation (du moins dans les conditions dans lesquelles on opère) et ne subissant lui-même aucune modification de la part des agents sulfonants. La réaction serait ainsi suffisamment adoucie pour ne plus mener à des produits disulfonés. C'est l'idée brevetée en 1914 par les Farbenfabriken Bayer (7). Leur procédé est caractérisé par le fait que l'on sulfone l'anthracène en présence d'acide acétique glacial et il permettrait d'obtenir 50 0/0 d'acide α et jusqu'à 30 0/0 d'acide β.

1° *Sulfonation en milieu acide.*

L'agent sulfonant employé ici est indifféremment de l'oléum à 20 0/0 de SO^3 ou la chlorhydrine sulfurique. Ceux-ci sont ajoutés à froid au mélange bien agité d'anlhracène et d'acide acétique glacial, puis on porte à 95° et, la sulfonation terminée, on peut séparer les acides formés sous forme de leurs sels sodiques. On constate la formation de deux isomères cristallisant à des températures différentes.

Nous préférons la séparation de ces deux isomères par leurs sels barytiques. Elle est plus radicale.

Les produits obtenus ont été identifiés par l'analyse. Il s'agit effectivement de deux acides antbracènemonosulfoniques.

Nous avons donc pu confirmer l'efficacité de l'acide acétique

(1) D.R.P. 77311, Fried., t. 4, p. 271.
(2) *Anthracène and anthraquinone*, p. 62.
(3) *D. ch. G.*, t. 28, p. 2258.
(4) D.R.P. 73961.
(5) D.R.P. 76280.
(6) Bayer, D.R.P. 251695, Fried., t. 11, p. 537.
(7) *Loc. cit.*

glacial. La position des groupes SO^3H a été établie en nous servant du principe (1), d'après lequel on peut transformer les acides sulfonés de l'authracène et de ses dérivés substitués, dans les dérivés chlorés correspondants de l'anthraquinone, par simple action du chlore naissant. L'acide mésosulfoanthracène donnerait, sans aucun doute, à cette épreuve, de l'anthraquinone. Les deux isomères anthracènemonosulfoniques obtenus y sont transformés en α- et β-chloroanthraquinones. Ils fournissent en outre, par fusion alcaline, les α et β anthrols, qui sont connus, et avec PCl^5, les α et β-sulfochlorures. L'α-sulfochlorure n'étant pas encore mentionné, nous avons essayé de l'obtenir à l'état pur et, n'y étant pas parvenus, nous l'avons transformé en α-sulfamide, également inconnue.

Les deux isomères monosulfoanthracènes α et β se forment, à en juger d'après la moyenne des résultats d'un certain nombre de nos essais, dans des proportions à peu près équivalentes (32 0/0 du dérivé et 28 0/0 du dérivé β).

Il nous a paru intéressant d'essayer de modifier ces proportions en élevant la température de sulfonation.

On sait que celle-ci (2) joue un rôle important dans la sulfonation du naphtalène. L'introduction du groupe SO^3H est surtout orientée en position α à des températures au-dessous de 100°, tandis que vers 170-180° c'est l'acide β sulfonique qui est l'isomère prépondérant. Il s'agit sans doute d'une transformation de l'α en isomère β plus stable à haute température. L'acide sulfurique hydrolyse l'acide sulfonique en naphtalène et acide sulfurique qui fournissent finalement, à haute température, l'acide β-sulfonique (3).

Cette transposition du groupe α sulfoniqne provoquée par la chaleur dans le naphtalène ne se produit apparemment pas dans le cas de l'α-sulfoanthracène. Cette constatation est rendue difficile par le fait qu'en dépassant une certaine température (100° environ) les agents sulfonants employés bisulfonent l'anthracène.

Nous avons tourné cette difficulté, tout d'abord en chauffant

(1) Brevet D. R. P. 228876, B. A. S. F., 1910.

(2) Euwes, *Rec. Pays-Bas*, 1900; t. **28**, p. 298; Fierz et Weissenbach, *Helv. acta*, 1920, t. **3**, p. 312.

(3) Signalons en passant que dans la bisulfonation de la naphtaline, Ébert et Merz, *D. ch. G.*, 1876, t. **9**, p. 592, obtiennent à 160° les deux acides 2.6 et 2.7. Ils constatent qu'en élevant la température, la proportion de l'isomère 2.6 croît au dépens du dérivé 2.7. Nous avons pu (en collaboration avec M. Bellet) confirmer ce fait qui est en contradiction avec l'assertion de Bucherer (*Lehrbuch der Farbenchemie*, 1921, 2e édition, p. 107), d'après laquelle l'acide naphtalènedisulfonique 2.6 se transformerait en 2.7.

pendant une heure et demie à des températures variant de 150-180°, en milieu d'acide sulfurique de 96 0/0, de l'α-sulfoanthracène. Si la transposition avait lieu, nous devions obtenir en quantités appréciables les acides disulfonés 2.6 et 2.7, sinon, les acides 1.5 et 1.8. En diluant la masse de sulfonation, neutralisant, puis traitant par HCl et $NaClO^3$, nous avons transformé les dérivés sulfonés obtenus dans les chloroanthraquinones correspondantes. Le corps formé montre un point de fusion très peu net entre 210-230°, ce qui correspond, d'après la courbe des points de fusion du système binaire 1.5, 1-8 dichloroanthraquinones établie par MM. Battegay et Chaux (courbe inédite), à un mélange contenant à peu près 90 0/0 de 1.5-dichloranthraquinone. Le P. F. n'est pas abaissé lorsqu'on mélange la substance avec un mélange de 90 0/0 1.5-chloroanthraquinone et 10 0/0 1.8-chloroanthraquinone. Il n'y a donc pas transposition. Ce résultat est encore confirmé par le fait que, lors de la sulfonation au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium à des températures de 150-175°, nous avons obtenu presque exclusivement le dérivé α-sulfoné, qui aurait dû se transposer à ces températures.

Suivant un ordre d'idée différent (1), nous avons effectué une série de sulfonations comparatives avec et sans mercure. Celui-ci, agissant comme catalyseur, aurait pu modifier les quantités des deux isomères (2). En employant ce catalyseur, soit comme mercure métallique, soit sous forme de sulfate mercureux ou d'oxyde et en opérant à la température habituellement employée (95°), nous n'avons pu constater qu'une légère augmentation des rendements, les proportions dans lesquelles les deux isomères étaient obtenus, étant conservées. La sulfonation en présence de mercure fournit, encore que d'une façon peu régulière, un mélange de 40 0/0 de dérivé α et 32 0/0 de dérivé β. En abaissant la température de sulfonation au-dessous de 95 0/0 et en opérant en présence de mercure, nous n'avons constaté aucune modification de l'orientation dans la substitution.

2° *Sulfonation en milieu basique ou neutre.*

L'acide acétique glacial employé dans le procédé mentionné ci-dessus agit surtout comme diluant. (Pour dissoudre une partie

(1) *Revue générale des Sciences*, 1922, p. 510-512; M. Martinet et Mlle Roux, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 385.

(2) Hollemann, Conférence sur les règles de substitution dans le noyau benzénique, *Bull. Soc. chim.*, 1911, p. 30.

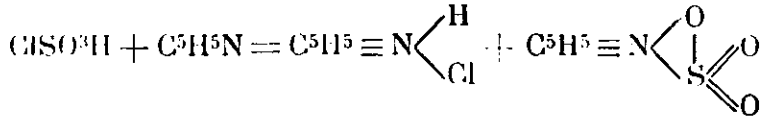
d'anthracène, il faut, en effet, 40-50 parties d'acide acétique glacial.) Les considérations qui nous ont amenés à remplacer l'acide acétique par la pyridine sont relatées dans notre note sur la nitration d'hydrocarbures en milieu basique ou neutre (1).

Les essais de sulfonation ont été effectués en faisant varier tout d'abord méthodiquement la température de 95-115°, le temps de sulfonation et la quantité de pyridine utilisée (jusqu'à un minimum de 3-5 mol. pour 1 mol. de chlorhydrine sulfurique). Les résultats les meilleurs, au point de vue rendement, furent atteints en remplaçant une partie de l'excès de pyridine par un solvant neutre à point d'ébullition plus élevé.

Les essais effectués en milieu de pélrole à une température de 165 à 175° fournirent 40 0/0 de produits sulfonés (par rapport à l'anthracène mise en œuvre), dont la presque totalité donna par chloruration au moyen de chlorate de sodium et d'acide chlorhydrique de l'α-chloranthraquinone. Les quantités de β-anthracène-monosulfonate de sodium isolées ne dépassaient pas 1 0/0 de l'anthracène initial. L'addition de sels de mercure n'influe pas sur la réaction et n'augmente pas les rendements. Dans d'autres essais nous avons employé comme milieu le nitrobenzène, qui est un bon solvant pour l'anthracène, sans obtenir plus de 15-20 0/0 de produits sulfonés, que nous avons identifiés comme étant de l'acide α-anthracènemonosulfonique, en presque totalité. Nous nous étions rendu compte, au préalable, que le nitrobenzène ne subit aucune altération lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydrosulfate de pyridinium entre 175 et 200°.

Dans toutes ces expériences la masse de sulfonation présentait une réaction neutre au congo et renfermait généralement un excès de pyridine.

En considérant avec J. Wagner (2) que le complexe formé par la chlorhydrine sulfurique et la pyridine constitue un anhydrosulfate de pyridinium, on admet que la chlorhydrine réagit sur deux molécules de pyridine, selon la réaction suivante :



Anhydrosulfate de pyridinium.

Or, nous avons employé pour la sulfonation en milieu neutre

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 910.
(2) *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1157.

2 mol., pour le milieu basique au moins 3-5 molécules de pyridine pour 1 molécule de chlorhydrine (1).

Partie expérimentale.

I. — *Sulfonation de l'anthracène en milieu acide* (2).

50 gr. d'anthracène purifié (le produit employé par nous avait un P. F. 209°, une teneur de 90-93 0/0, ne contenant plus que 0,05 0/0 de paraffine) sont finement pulvérisés et introduits dans 100-125 cc. d'acide acétique glacial. On agite énergiquement avec un agitateur et, en refroidissant avec de la glace, on laisse égoutter lentement dans la suspension d'anthracène dans l'acide acétique, 35 gr. de chlorhydrine sulfurique (incolore P. E. 156°) ou 65 gr. d'oléum à 20 0/0 SO^3, de façon à ne pas avoir un trop fort dégagement de vapeurs. Une fois l'agent sulfonant introduit, on porte rapidement à 95°, en plongeant, par exemple, le ballon dans l'eau d'un bain-marie bouillant. On maintient à cette température pendant 5 heures lorsqu'on sulfone avec de la chlorhydrine, ou 3 heures, lorsqu'on sulfone avec de l'oléum. L'anthracène entre partiellement en solution et, après un certain temps, la masse a pris une coloration vert olive.

Séparation des dérivés α et β.

a) *Comme sels de Na.* — La sulfonation terminée, on verse le contenu du ballon dans 0.900-1.250 litres d'eau. On agite fortement et porte au bouillon le liquide verdâtre. L'anthracène inaltéré reste insoluble, les acides sulfoniques entrent en solution. On sale ensuite avec 200-300 gr. de sel marin. Les acides sulfoniques se déposent sous forme de leurs sels sodiques et on filtre à froid

(1) La sulfonation de la naphtaline a été exécutée dans des conditions semblables par MM. Battegay et Dorier : 13 g. de naphtaline chimiquement pure sont additionnés de l'anhydrosulfate de pyridinium obtenu par le mélange de 30 g. de pyridine pure et anhydre et 11 g. de chlorhydrine sulfurique. Le tout est chauffé dans un petit ballon muni d'un tube réfrigérant pendant 4 heures à 135-140°. Après refroidissement, addition de soude caustique, entraînement à la vapeur d'eau, on sépare 8 g. de naphtalènesulfonate de soude qui a été identifié avec l'isomère β, entre autre, par la méthode de Friedlaender et Lucht (*loc. cit.*). En opérant en présence de chlorure mercurique, comme catalyseur, la totalité de naphtaline disparaît; l'on ne décèle pas de produits sulfonés mais, par contre, de notables quantités d'acide *o*-phtalique.

(2) Brevet allemand 251695, *loc. cit.*

à la trompe. Los sels des acides anthracènemonosulfoniques et l'anthracène inaltéré restent sur le filtre. Le filtrat ne contient que de l'acide minéral.

Le résidu sur le filtre est repris par 0.800-1.125 litres d'eau, porté au bouillon en agitant énergiquement, puis laissé refroidir à 40°. Le sel sodique de l'acide β cesse d'être soluble à cette température et se dépose avec l'anthracène inaltéré « précipité β », le sel α reste en solution. On filtre rapidement à la trompe en maintenant la liqueur à filtrer à 40°.

Le filtrat, par refroidissement, laisse déposer de petites paillettes jaune pâle brillantes d'α-anthracènemonosulfonate de Na. Les eaux-mères permettent de récupérer le reste du produit par un nouveau salage.

Le « précipité β » est extrait avec environ 2 litres d'eau bouillante en agitant fortement. On filtre rapidement au bouillon et à la trompe. Un produit jaune pâle se dépose presque immédiatement dans le filtrat. C'est le sel β-anthracènemonosulfonique.

L'anthracène résiduel est traité par de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne cède plus de produits sulfonés (c'est-à-dire jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus fluorescentes). Puis il est séché, recristallisé au besoin dans la pyridine et remis en œuvre.

Il est à remarquer qu'il n'est pas possible de séparer directement l'anthracène inaltéré des produits sulfonés, parce que l'anthracène se présente alors sous forme de très fine division, ainsi que les dérivés sulfonés qui pourraient se déposer au cours de la filtration. Les pores du filtre sont immédiatement bouchés et toute filtration devient impossible. De même, lorsqu'on sépare le mélange d'anthracène inaltéré et des produits sulfonés des eaux-mères de sulfonation, après avoir salé, il est indispensable d'opérer avec d'assez grands volumes de liquide et éventuellement d'ajouter un peu de Na^2CO^3 si l'on veut obtenir une filtration un peu rapide. Sur les 50 gr. d'anthracène (90 0/0) mis en œuvre, on obtient en moyenne 15-16 gr. de sel α et 14 gr. de sel β.

L'α-anthracènemonosulfonate de Na cristallise de ses solutions aqueuses chaudes sous forme de petites paillettes jaune pâle très brillantes. A la suite de recristallisation dans l'eau il se présente blanc grisâtre. Assez difficilement soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau chaude. Les solutions aqueuses froides ont une forte fluorescence bleu violet. Il est soluble dans l'acide acétique glacial à chaud et se dissout dans l'ac. sulfurique 96 0/0 avec une coloration brun verdâtre.

Analyses. — Subst., 0gr,1834; Na^2SO^4, 0gr,0463; soit Na 0/0, 8.18. — (*) Subst., 0gr,4212; Na^2SO^4, 0gr,1090; soit Na 0/0, 8.38. — Calculé pour $C^{14}H^9SO^3Na$ Na 0/0, 8.21.

Le β-anthracènemonosulfonate de Na se présente sous forme de fines paillettes jaune pâle (blanc grisâtre lorsque recristallisées) presque insolubles dans l'eau froide, ne se dissolvant bien que dans de grandes quantités d'eau bouillante. Les solutions ont également une fluorescence bleu violacé. La dissolution dans H^2SO^4 96 0/0 est brune. Chauffé à 160°, il perd ses 4 mol. d'eau de cristallisation. Ce sel est donc identique avec celui décrit par Liebermann (1).

Analyses. — Subst., 0gr,3990; Na^2SO^4, 0gr,1008; soit Na 0/0, 8.18. — Calculé pour $C^{14}H^9SO^3Na$: 8.21. — (*) Subst., 0gr,3840 chauffée à 160°, à poids constant, perd 0gr,0784; soit H^2O 0/0 20.41. — Calculé pour $C^{14}H^9SO^3Na.4H^2O$: 20.46.

Nous n'avons pu désulfoner ni l'α- ni le β-sulfonate de soude d'après la méthode à l'amalgame de Na appliquée par Friedlaender et Lucht (2) dans la série naphtalénique.

b) *Comme sel de Ba.* — Au cours de la séparation précédemment décrite, nous nous sommes rendus compte qu'il y avait toujours d'assez notables quantités du dérivé α qui étaient entraînées avec le dérivé β, lors de la filtration à 40°. En salant, en effet, les eaux-mères après que le sel β se soit déposé, dans l'espoir de récupérer le reste de ce produit, nous avons régulièrement obtenu un dépôt de sel α. En outre, la filtration à 40° est une opération fort longue à exécuter, vu que le résidu (mélange d'anthracène et de sel sodique, qui se dépose à l'état de très fines aiguilles) bouche très rapidement les pores des filtres. Enfin, si l'on opère à une température trop élevée, on court le risque d'entraîner du sel β avec le dérivé α. Nous préférons de beaucoup séparer les deux isomères comme sels de Ba, ce qui permet une séparation plus radicale, le sel α-barytique étant relativement facilement soluble dans l'eau à chaud, le sel β-barytique, par contre, tout à fait insoluble, même dans l'eau bouillante.

Le mode d'opération se présente alors de la manière suivante : La sulfonation terminée, on verse le liquide dans environ 800 cc. d'eau, porte au bouillon, agite, sale et filtre. Le résidu, comprenant l'anthracène et les produits sulfonés, est repris par environ

(1) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 589.

(*) Les analyses marquées d'un (*) ont été exécutées par Mlle Bott. Nous lui réitérons nos meilleurs remerciements.

(2) *D. ch. G.*, t. **26**, p. **3028**.

800 cc. d'eau bouillante, puis on sale de nouveau et on filtre. Le résidu est encore lavé à l'eau tiède. Tout l'acide sulfurique est ainsi éliminé. On reprend le résidu par un grand volume d'eau bouillante (de 2 à 3 litres), agite et filtre rapidement à la trompe au bouillon. L'anthracène reste sur le filtre et est extrait à l'eau pour le débarrasser des petites quantités de produits sulfonés qu'il retient encore. Ces filtrats sont réunis ét portés à l'ébullition, afin de bien dissoudre les sels sodiques des acides anthracène-monosulfoniques. On ajoute du $BaCl^2$ en solution concentrée chaude. Il se forme immédiatement un précipité jaune pâle de β-anthracènemonosulfonate de Ba, que l'on filtre à la trompe à chaud. Par refroidissement, l'α-anthracènemonosulfonate de Ba cristallise en belles paillettes brillantes. En concentrant les eaux-mères, on récupère encore du produit.

Le sel α-barytique se dépose par refroidissement de ses solutions aqueuses sous forme d'aiguilles bien développées ou de paillettes jaune pâle. Il renferme 6 mol. d'eau de cristallisation. Difficilement soluble dans l'eau froide, bien soluble à chaud. Ses solutions ont également la fluorescence caractéristique des anthracènemonosulfonates.

Analyse (*). — Subst., 0gr,3558; $BaSO^4$, 0gr,1288; soit Ba 0/0, 21,80. — Calculé pour $C^{14}H^9SO^3Ba$ 1/2 : Ba 0/0 21.08. — (*) Subst., 0gr,3570 chauffée à 160°, à poids constant, perd 0gr,0505; soit H^2O 0/0, 14.15. — Calculé pour $C^{28}H^{18}S^2O^6Ba\,6\,H^2O$; H^2O 0/0 : 14.13.

Le sel β-barytique est insoluble, même dans l'eau bouillante, et cristallise sans eau de cristallisation en paillettes blanches jaunâtres.

Analyse (*). — Subst., 0gr,3426; $BaSO^4$, 0gr,1238; soit Ba 0/0, 21.26. — Calculé pour $C^{14}H^9SO^3Ba$ 1/2 : Ba 0/0, 21.08.

Les sels potassiques sont obtenus en faisant bouillir les sels de Ba avec du K^2CO^3. On filtre à chaud et par refroidissement, le sel potassique se sépare en cristaux jaunâtres bien formés.

Les sels de Pb et Mg sont insolubles dans l'eau, le sel α calcique est soluble à chaud, insoluble à froid, et le sel β est presque insoluble même à chaud.

II. — *Sulfonation de l'anthracène en milieu basique et neutre.*

25 cc. de pétrole (purifié par de l'oléum et de la soude caustique), se trouvant dans un ballon Soxhlet de 100 cc. de capacité,

sont additionnés, par exemple, de 9 gr. de pyridine anhydre et pure. En refroidissant avec de la glace, on ajoute goutte à goutte, et en agitant, 6 gr. de chlorhydrine sulfurique (p. ex. 156°). On projette ensuite, en une fois, 5 gr. d'anthracène pulvérisé et chauffe entre 165 et 175° pendant 4 heures, en agitant énergiquement la masse de réaction. La sulfonation terminée, on verse le liquide dans de l'eau et rend alcalin au moyen de soude caustique. La liqueur prend à ce moment une teinte brun-rouge. On distille la pyridine et le pétrole sur vapeur d'eau; un peu d'anthracène est entraîné. On filtre et sale les acides sulfoniques formés avec NaCl et filtre à la trompe. Les sels α- et β-anthracènesulfoniques restent sur le filtre avec l'anthracène inaltéré. On les reprend par de l'eau bouillante et sépare les deux isomères, soit comme sels sodiques, soit comme sels barytiques. En opérant ainsi, on récupère environ 3 gr. d'anthracène inaltéré. Les rendements en produits sulfonés atteignent 40 0/0 de l'anthracène employé et consistent presque exclusivement en α-anthracènesulfonate de Na. Traité par du $NaClO^3$ et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, ce sel α donne une chloroanthraquinone P. F. 158°, qui, mélangée à de l'α-chloroanthraquinone P. F. 162°, n'abaisse pas le point de fusion. Le sel β sodique, transformé en dérivé chloré donne une β-chloroanthraquinone P. F. 195° qui n'abaisse pas le point de fusion de la substance pure fusible à 210°. On n'obtient pas plus de 1 0/0 du dérivé β-sulfoné.

Analyses (*). — (Carius). Sel de baryum anhydre α : Subst., 0gr,2876; $BaSO^4$, 0gr,2036; soit : S 0/0, 9.7. — Sel de baryum β : Subst., 0gr,3188; $BaSO^4$, 0gr,2266; soit : S 0/0, 9.75. — Calculé pour $C^{14}H^4SO^3Ba$ 1/2 : S 0/0, 9.84.

III. — α et β-*Sulfochlorures d'anthracène.*

20 gr. d'anthracènemonosulfonate de Na, séchés à 160° et pulvérisés, sont intimement broyés avec 15 gr. de PCl^5. Le mélange est versé dans un ballon sec et additionné de $POCl^3$ jusqu'à formation d'un liquide assez fluide. On plonge le ballon, surmonté d'un tube réfrigérant, dans l'eau d'un bain-marie bouillant et chauffe pendant 1 heure. Après quoi, on verse le produit de réaction, qui est jaunâtre, sur de la glace pilée en agitant. Il se dépose des flocons jaunes qui sont filtrés à la trompe, copieusement lavés à l'eau et broyés dans un mortier avec une solution concentrée de Na^2CO^3, puis filtrés et lavés. On obtient un produit jaune, donnant la réaction de l'hépar et des halogènes.

Le dérivé β, ainsi obtenu, a été comparé et trouvé identique avec le sulfochlorure décrit par W. Hefter (1); P. F. 122°.

Le dérivé α, préparé de la même manière, se présente également sous forme de flocons jaune canari, solubles dans les solvants organiques habituels. Le corps cristallise très difficilement. Nous avons réussi à obtenir, en très petites quantités, de très beaux cristaux, par cristallisation très lente d'une solution très concentrée de chloroforme. Les analyses de ces cristaux donnèrent cependant des résultats trop élevés en chlore; le sulfochlorure ainsi cristallisé retenant probablement du chloroforme. Le produit est fusible à 90°.

Nous avons transformé ce sulfochlorure en α-sulfamide en chauffant à l'ébullition pendant 4 heures 2 gr. de sulfochlorure avec 10 cc. d'une solution concentrée d'ammoniaque alcoolique ralimentée de temps en temps avec de l'ammoniaque. On obtient de petits cristaux bruns qui, lavés à l'eau chaude, cèdent un peu d'anthracènemonosulfonate de NH^4. La sulfamide est fusible à 205°, après l'avoir recristallisée dans le nitrobenzène et lavée à l'éther.

Analyse (*). — Subst., 0gr,3392; vol. d'azote, 16cc,7, $t = 22°$, $p = 744$ mm; soit : N 0/0, 5.55. — Calculé pour $C^{14}H^{11}SO^2N$: N 0/0, 5.45.

(École supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 141. — Sur le dosage du sulfure de carbone par iodométrie; par M. Émile ANDRÉ.

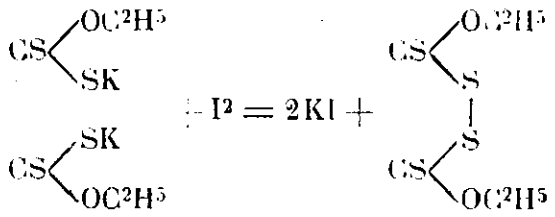
(13.7.1923.)

Le dosage du sulfure de carbone par la méthode iodométrique est un procédé classique qui passe pour donner des résultats satisfaisants. Je rappelle qu'il a été proposé par Delachenal et Mermet et qu'il repose sur les principes suivants (2). Le sulfure de carbone réagit sur la solution alcoolique de potasse qui se comporterait, dans le cas présent, comme de l'éthylate de potassium d'après la réaction suivante :

$$CS^2 + C^2H^5OK = CS\begin{cases} OC^2H^5 \\ SK \end{cases}$$

(1) *D. ch. G.*, t. **28**, p 2258..
(2) *Ann. Phys. Chim.* (5), 1877, t. **12**, p. 108.

en donnant par combinaison simple avec le sulfure de carbone, du xanthate ou xanthogénate de potasse. Ce sel, traité par l'iode en milieu neutre ou faiblement acide, perd son métal en doublant sa molécule pour former un produit condensé désigné sous le nom de dixanthyle.



Théoriquement les choses semblent se passer d'une façon très simple et 1 cc. de solution $n/10$ d'iode correspond à 0,0076 de CS^2. En fait, les auteurs déclarent qu'il est préférable de déterminer directement le titre du réactif isolé avec CS^2 lui-même, ce qui indique déjà que la réaction ne doit pas être aussi régulière qu'on pourrait le croire.

Dans un tube, on introduit une solution alcoolique récente de potasse (10 cc.), on ferme et on tare, on ajoute ensuite quelques gouttes de sulfure de carbone, puis on détermine l'augmentation de poids, c'est-à-dire la quantité p de ce corps. Dans un vase de Bohême on verse le liquide et les eaux de lavage, un très léger excès d'acide acétique et de l'emploi d'amidon; à l'aide d'une burette graduée, on détermine le nombre n de centimètres cubes d'iode décinomale nécessaire pour obtenir une teinte bleue persistante : 1 cc. de liqueur d'iode correspond donc à un poids de sulfure de carbone égal à $\frac{p}{n}$. C'est ce coefficient qu'on emploiera pour le titrage d'un échantillon de CS^2, soit primitivement libre, soit dissous, soit libéré de sa combinaison avec les bases par distillation, avec le sulfate de cuivre par exemple.

Que faut-il entendre par quelques gouttes de sulfure de carbone? Combien doit-on en compter? Les indications fournies par les auteurs laissent croire que la réaction entre le sulfure de carbone et la solution alcoolique de potasse est instantanée et complète. En voulant préciser les données un peu vagues qu'ils nous donnent j'ai constaté qu'il n'en est pas ainsi.

Tout d'abord le coefficient en CS^2 de la solution d'iode n'est pas le même si la prise d'essai varie. Voici les valeurs que l'on obtient pour des prises d'essai allant de 4 à 9 gouttes de sulfure de car-

bone purifié réagissant avec 10 cc. de solution alcoolique normale de potasse :

Prise d'essai	Quantités de CS^2 auxquelles correspond 1 cc. de solution d'iode
4 gouttes	0,0084
5 —	0,0084
7 —	0,0087
7 —	0,00865
9 —	0,0091
9 —	0,0091

Ces résultats indiquent nettement que la réaction du sulfure de carbone sur la solution alcoolique de potasse n'est pas une réaction instantanée et totale mais qu'il s'agit au contraire d'une réaction réversible qui n'atteint qu'après un certain temps l'équilibre vers lequel elle tend.

Il était donc naturel de chercher quel est le coefficient en CS^2 de la solution $n/10$ d'iode en donnant à la réaction du CS^2 sur solution alcoolique de potasse le temps de s'achever. Voici les résultats obtenus en faisant varier à la fois la durée de contact et l'importance de la prise d'essai :

Durée de contact	Prise d'essai	Quantités de CS^2 auxquelles correspond 1 cc. de solution d'iode
30 minutes	4 gouttes	0,0069
30 —	6 —	0,0069
30 —	8 —	0,0074
15 —	5 —	0,0078
30 —	5 —	0,0071
45 —	5 —	0,0070
3 heures	4 —	0,0070
3 —	5 —	0,0071

La quantité de solution alcoolique de potasse mise à réagir dans chaque essai étant invariablement de 10 cc.

Nous avons vu que la quantité théorique à laquelle correspond 1 cc. de liqueur d'iode est de 0,0076. Toutes les valeurs obtenues dans cette deuxième série d'essais, sauf une, sont inférieures à ce chiffre, ce qui reviendrait à dire que le sulfure de carbone employé contenait plus de 100 0/0 de produit. Il faut donc admettre que la réaction indiquée dans les ouvrages classiques n'est pas la seule à se produire, elle s'accompagne certainement d'une ou plusieurs réactions parasites qui troublent le dosage. On peut toujours, quand on le veut, trouver des explications aux phénomènes que l'on observe. On peut supposer, par exemple, qu'il se

fait, dans le cas présent, une petite quantité de sulfure de potassium. Mais il est facile de trouver des explications purement théoriques; contentons-nous pour le moment de constater que la réaction du sulfure de carbone sur la solution alcoolique de potasse n'est ni aussi simple, ni aussi rapide qu'on l'a cru jusqu'ici et qu'il n'est pas possible d'accorder une valeur rigoureuse aux dosages que l'on peut faire en se basant sur elle.

N° 142. — Sur le dosage des sucres réducteurs par la liqueur cupropotassique, par M. L. MAQUENNE.

(1.9.1923.)

Ce sujet a déjà donné lieu à tant de publications qu'il est presque oiseux d'y revenir encore; il y a cependant des circonstances dans lesquelles on est forcé de le faire; celle qui m'y oblige aujourd'hui est la nécessité de répondre à une critique qui me touche de près et dont je n'ai eu connaissance que tout récemment, bien qu'elle date déjà de plus d'une année.

M. Boutot, d'abord seul, dans une thèse pour l'obtention du diplôme de docteur de l'Université de Paris (1), puis en collaboration avec M. Fleury (2), prend à partie la méthode, dérivée de celle de Lehmann, dont j'ai exposé les principes en 1898 (3) et sur laquelle je suis revenu à différentes reprises en 1915, 1916 et 1922 (4).

On sait qu'elle consiste à doser le cuivre qui reste en dissolution dans la liqueur réduite par la méthode de de Haen, au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude, en milieu acide et sans séparation préalable de l'oxyde cuivreux précipité. Par différence avec la quantité de cuivre contenue primitivement dans la solution on en déduit celle qui a été réduite et, en s'aidant de tables dressées à cet effet, celle du sucre qui lui correspond.

Sans s'être donné la peine de l'expérimenter systématiquement, M. Boutot déclare que, après avoir tenté de supprimer la filtration nécessaire dans le procédé primitif de Lehmann (*thèse*, p. 72), M. Maquenne a décrit un procédé, séduisant en apparence par sa simplicité, mais inutilisable dans les conditions indiquées

(1) *Contribution à l'étude du dosage des sucres réducteurs au moyen des liqueurs cuproalcalines*, Paris, 1922.

(2) *Bull. Soc. chim. Biol.*, t. **4**, p. 351.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 926.

(4) *C. R.*, t. **161**, p. 617 et t. **162**, p. 207; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **31**, p. 799

(*id.*, p. 74). Dans leur article du *Bulletin*, MM. Fleury et Boutot concluent de même en disant que la tentative de M. Maquenne n'a pas eu grand succès (p. 362), que sa méthode donne des résultats peu encourageants (p. 363) et même irréguliers, parce que l'oxyde cuivreux, additionné d'acide sulfurique, puis d'iodure de potassium, donne lieu à une mise en liberté d'iode qui fausse le dosage (p. 364). Et les auteurs passent outre, préférant porter leur attention sur les procédés plus récents au sulfocyanure de Bruhns, Schoorl et Kolthoff.

C'est condamner un peu vite une méthode qui a largement fait ses preuves, puisqu'elle est en usage depuis 25 ans dans mon laboratoire et que je m'en suis servi moi-même, concurremment avec celle de Mohr-Bertrand, pour effectuer des centaines de dosages dans mes recherches sur la saccharillcation diastasique de l'empois d'amidon (1904, 1905 et 1906) et l'analyse des sucres industriels (1915 et 1916). Jamais nous ne l'avons trouvée en défaut ni inférieure à aucune autre sous le rapport de l'exactitude; qu'il me soit seulement permis de rappeler que c'est grâce à elle que j'ai pu déceler et doser les quelques cent-millièmes de réducteurs que renferment encore les meilleurs sucres raffinés du commerce.

L'ostracisme dont elle est frappée par M. Boutot est d'autant plus surprenant que cet auteur finit par en adopter le principe, qui est la suppression du filtre de Lehmann, et dans une certaine mesure la technique, qu'il se contente de déguiser par une modification de détail qui, comme nous allons le voir, ne présente aucun avantage.

M. Boutot me reproche d'introduire l'acide sulfurique avant l'iodure de potassium dans la liqueur réduite; il se forme alors, dit-il, du sulfate cuivrique qui, en réagissant sur l'iodure, met de l'iode en liberté. Mais, en vérité, il est bien heureux qu'il en soit ainsi, car c'est là le principe même de la méthode, dont le but est de transformer l'oxyde cuivreux qui se trouve dans la liqueur en iodure ; M. Boutot oublie seulement de dire que l'iode qu'il incrimine réagit ensuite sur le métal qui a été précipité par l'acide sulfurique et se trouve ainsi immobilisé.

Les choses se passent, théoriquement de la manière suivante :

$$Cu^2O + SO^4H^2 = SO^4Cu^2 + H^2O$$

$$SO^4Cu^2 = SO^4Cu + Cu$$

$$SO^4Cu + 2KI = SO^4K^2 + CuI + I$$

$$Cu + I = CuI$$

Soit, en tout, et sans préjudice de la formation possible, mais évidemment fort restreinte dans un milieu très acide, d'une petite quantité d'iodure cuivrique :

$$Cu^2O + SO^4H^2 + 2KI = SO^4K^2 + 2CuI + H^2O$$

Les trois premières de ces réactions sont quasi instantanées, tellement qu'elles se succèdent inaperçues; la dernière est relativement lente parce qu'elle s'exerce en milieu hétérogène, entre une phase solide et une phase liquide. Il en résulte que si, comme le supposent les formules précédentes, le mélange primitif est exempt de tout composé cuprique, la réaction est de forme hyperbolique et par conséquent nécessiterait pour être complète un temps infini. C'est pourquoi si l'on verse, à l'exemple de M. Boutot, un mélange d'acide sulfurique et d'iodure de potassium sur un filtre chargé d'oxyde cuivreux pur ou si l'on ajoute à ce même oxyde d'abord de l'acide sulfurique au 1/5, puis de l'iodure de potassium également au 1/5, il se dégage une notable quantité d'iode (*thèse*, p. 73 et 87).

Cela est parfaitement exact, mais il en est tout autrement dans la pratique du dosage : il y a alors dans la solution, que je suppose acidulée avant toute addition d'iodure et, bien entendu, incomplètement réduite, un excès de sulfate de cuivre, par conséquent, lorsqu'on y ajoute l'iodure, un excès d'iode, lequel augmente la vitesse de la réaction dans un rapport qui tend vers l'infini lorsque la quantité de cuivre résiduel se rapproche de zéro, si bien que celle-ci s'achève alors en un temps compatible avec celui qu'exige le titrage. Dans ces conditions les expériences que M. Boutot oppose à ma manière d'opérer n'ont plus de valeur et toute erreur provenant de ce chef devient insignifiante. Il est du reste nécessaire de s'assurer, lorsqu'on a introduit l'acide sulfurique, comme je viens de le dire, avant l'iodure de potassium, qu'il ne reste plus, après agitation, de particules de cuivre mélangées à l'iodure cuivreux.

Admettant en outre, ce qui est inconciliable avec toute espèce de théorie, que la présence de l'iodure de potassium empêche l'oxydule de cuivre d'être attaqué par l'acide sulfurique (*thèse*, p. 80), M. Boutot propose de verser celui-ci après l'iodure, au lieu de le mettre avant, comme j'ai coutume de le faire. En vérité, on trouve ainsi un peu moins d'iode au titrage que si l'on procède en sens inverse; c'est sans doute, s'il en a fait l'essai, ce qu'a constaté M. Boutot et ce qui a servi de base à ses objections, mais, et ceci est plus grave, et montre bien que s'il y a faute elle

ne doit pas être imputée à mon mode opératoire, on en trouve moins qu'il n'y en a réellement, même en l'absence de sucre et par conséquent d'oxyde cuivreux en suspension dans le liquide.

La comparaison entre la liqueur cupropotassique entière et la liqueur bleue neutre, c'est-à-dire non additionnée de liqueur blanche, et l'une et l'autre sans sucre, est à cet égard des plus instructives. Alors que l'addition des deux réactifs, dans l'ordre $SO^4H^2 + KI$ que j'ai adopté, ne modifie pas sensiblement le résultat du titrage, leur emploi en sens inverse, dans le cas de la liqueur alcaline, donne lieu à une perte d'iode qui est loin d'être négligeable. Et, naturellement, les mêmes irrégularités se reproduisent lorsqu'on opère comparativement suivant les deux méthodes Lehmann-Maquenne (L. M.) et Lehmann-Boutot (L. B.) avec des liqueurs partiellement réduites : premier indice de supériorité en faveur de la première, qu'il fallait vérifier par des expériences de contrôle; elles ont toutes été faites simultanément et en y comprenant la méthode Bruhns-Boutot (B. B.) au sulfocyanure (*thèse* p. 114).

Les résultats suivants ont été obtenus avec 10 cc. de liqueur bleue, 10 cc. de liqueur blanche (formules Bertrand), assez de solution sucrée (1) et d'eau pour compléter le volume à 40 cc., ébullition à feu nu pendant exactement 3 minutes, refroidissement rapide sous un fort courant d'eau, enfin addition des réactifs nécessaires dans l'ordre et dans les proportions que j'emploie ou que recommande M. Boutot.

Méthode L. M. — 20 cc. acide sulfurique à 50 0/0 (en poids) plus 5 cc. iodure de potassium à 20 0/0, sous forte agitation.

Méthode L. B. — 10 cc. iodure de potassium, puis autant d'acide sulfurique, l'un et l'autre à 20 0/0.

Méthode B. B. — 1 à 2 cc. iodure de potassium, 10 cc. acide sulfurique et autant de sulfocyanure de potassium, tous trois en dissolution à 20 0/0.

La solution d'hyposulfite qui me sert est titrée à 2 0/0, tandis que celle de M. Boutot, plus étendue, est à N/30, c'est-à-dire à $8^{gr},267$ de sel cristallisé par litre. Les 10 cc. de sulfate de cuivre qui entrent dans la composition de la liqueur cupropotassique renfermant $101^{mg},8$ de métal équivalent à $\frac{248 \times 101,8}{63.5} = 397^{mg},5$

(1) On s'est servi exclusivement d'une solution de sucre interverti à 0,5 0/0 obtenue en faisant bouillir $4^{gr},75$ de saccharose pur et sec avec 50 cc. d'acide sulfurique à 2 0/0 pendant 5 minutes et étendant ensuite jusqu'au volume total de 1 litre.

d'hyposulfite, soit à 199 ou 481 divisions de la burette, suivant qu'on se sert de l'une ou de l'autre des deux solutions; donc, chaque centimètre cube d'hyposulfite représente $5^{mg},115$ de cuivre dans le premier cas, $2^{mg},116$ dans le second.

Ce sont là des chiffres dont la valeur est absolue si les liqueurs ont été bien titrées et qui, par conséquent, doivent rester indépendants de toutes les manipulations ultérieures. Si donc on trouvait, par hasard, au cours de celles-ci, un titre initial différent de celui que nous venons de calculer pour la solution de cuivre, soit 102 mgr. à $\frac{1}{500}$ près, et non équivalent à celui de l'hyposulfite qui, lui aussi, doit rester rigoureusement fixe, il faudrait en conclure que les liqueurs ont été mal faites ou que la technique suivie est mauvaise.

C'est uniquement à vérifier cette équivalence que doit servir l'opération que M. Boutot appelle le *dosage du cuivre total*, expression impropre puisque ce dosage est connu par avance. J'insiste sur ce point qui, au fond, n'est qu'un rappel des règles suivies dans l'analyse par liqueurs titrées, parce que M. Boutot semble n'avoir pas toujours tenu suffisamment compte des obligations qu'il impose et qu'il nous apparaîtra de la plus haute importance quand il s'agira de faire un choix entre les différentes méthodes qu'il nous reste à examiner.

Une dernière remarque relative à la façon dont il convient de déterminer le point final dans le titrage de l'iode par l'hyposulfite. Il y a pour cela deux moyens : le plus classique consiste à ajouter à la liqueur d'essai quelques gouttes d'amidon soluble, l'autre à faire écouler lentement environ 1 cc. de liquide sur une bande de papier amidonné : c'est la méthode dite à la touche, toute semblable à celle dont on se sert pour doser le zinc par le sulfure de sodium, mais alors sur papier imprégné de céruse. Ils conduisent aux mêmes nombres quand on les emploie à doser les sucres par mon procédé, en mettant l'acide sulfurique avant l'iodure de potassium, et j'ai choisi le dernier parce qu'il dispense de la préparation préliminaire d'une liqueur d'amidon; mais les résultats sont très différents lorsqu'on les applique à la méthode Lehmann-Boutot et surtout à celle de Bruhns-Boutot au sulfocyanure. On pourra en juger par les nombres suivants, qui ont été obtenus à la touche, en opérant rapidement, comme j'en ai l'habitude, c'est-à-dire en faisant couler l'hyposulfite, sous agitation continue, d'abord à raison de 5 gouttes environ par seconde, puis plus lentement et en s'arrêtant à la première décoloration. Les chiffres

indiquent, en dixièmes de centimètre cube, les volumes d'hyposulfite lus directement sur la burette dans le cas des trois méthodes L. M., L. B. et B. B. (celle-ci avec 2 cc. d'iodure) :

Inverti en milligrammes.	Hyposulfite (à la touche). Méthode L. M.	Méthode L. B.	Méthode B. B.
0	199,0	191,0	128,0
10	165,0	152,5	117,0
20	130,5	118,5	101,0
30	96,0	86,0	80,0
40	64,0	54,5	53,0
50	33,5	26,5	31,0

Si maintenant, supprimant la touche, on répète les mêmes essais en ajoutant aux liqueurs de l'amidon soluble (1) au moment où la teinte jaune de l'iode commence à devenir douteuse et en s'arrêtant, comme le recommandent mes contradicteurs, à la première décoloration, on obtient les nombres suivants :

Inverti en milligrammes.	Hyposulfite (avec amidon) Méthode L. M.	Méthode L. B.	Méthode B. B.
0	199,5	194,5	167,0
5	183,0	177,0	148,0
10	166,0	159,0	130,0
20	132,0	121,5	109,0
30	98,0	90,0	82,5
40	66,0	58,5	56,0
50	34,5	29,0	28,0

Les résultats sont meilleurs qu'à la touche pour la série L. B., mais encore absolument mauvais dans le cas de la méthode au sulfocyanure, qui accuse seulement $167 \times 0,512 = 85^{mg},5$ de cuivre total dans la liqueur, alors qu'elle en contient en réalité $101^{mg},8$; l'erreur relative est de 16 0/0, comme si le titre de la solution bleue s'était abaissé d'autant. Il est vraiment singulier que M. Boutot ne s'en soit pas aperçu et qu'il ait pu obtenir, en opérant de cette manière, des résultats qui l'ont satisfait.

Même la série L.B., qui montre pourtant une bonne proportionna-

(1) Le meilleur moyen d'obtenir rapidement une pareille solution consiste à faire bouillir pendant environ 1 minute, jusqu'à disparition complète de toute viscosité, 4 gr. de fécule avec 100 cc. d'acide sulfurique à 2 0/0; le liquide, filtré après neutralisation par CO^3Ca, ne doit pas réduire sensiblement la liqueur cupropotassique; il en suffit de 4 gouttes par opération.

lité entre les poids de sucre et les quantités de cuivre réduit, n'est pas exempte de tout reproche puisqu'elle se trouve déplacée à l'origine, par rapport à la théorie, de 5 divisions d'hyposulfite. Et les écarts apparaissent plus nettement encore si l'on évalue le poids du cuivre réduit, comme le fait M. Boutot, par différence entre le nombre que l'on trouve et celui que cet auteur appelle le dosage du cuivre total : on trouve alors que 1 division d'hyposulfite correspond en moyenne, à $0^{mg},299$ d'inverti (valeurs extrêmes 0,295 et 0,304) dans ma méthode, a $0^{mg},289$ (de 0,281 à 0,303) dans celle de Lehmann-Boutot et $0^{mg},325$ (de 0,263 à 0,360) dans celle de Bruhns-Boutot au sulfocyanure. C'est encore ici la mienne qui se montre la plus régulière : nouvelle indication qui plaide en sa faveur.

Remarquons en passant que si dans la méthode L. B. on prolonge le titrage jusqu'à le faire durer 5 ou 6 minutes, temps au bout duquel le virage devient à peu près stable, les nombres se rapprochent notablement de la théorie, par conséquent de ceux que donne la méthode L. M. C'est donc à tort que M. Boutot prescrit de s'arrêter à la première décoloration.

De ce qui précède il résulte que si la manière de déterminer le point final est presque indifférente avec ma méthode, celle qui consiste à introduire l'amidon dans la liqueur d'essai doit être préférée à la touche dans le cas des deux autres ; la raison en est que, l'acidité du milieu étant moindre, les réactions qui s'y produisent sont plus lentes, ce qui retarde le virage. C'est évidemment une cause d'infériorité pour un dosage qui demande à être fait rapidement ; il était bon de la signaler pour éviter des insuccès aux opérateurs non prévenus. En conséquence, et pour nous mettre autant que possible dans les mêmes conditions que MM. Fleury et Boutot, tous les titrages qui vont être rapportés ont été faits en présence d'amidon soluble.

On peut se demander si les divergences que nous venons de reconnaître s'observent encore en l'absence d'oxyde cuivreux ; pour le savoir il suffit d'opérer avec des solutions non sucrées, renfermant des poids de cuivre connus : la méthode de choix sera celle qui donnera la meilleure proportionnalité entre le cuivre et l'hyposulfite.

Les expériences qui suivent ont été faites, naturellement sans faire bouillir, avec 10 cc. de liqueur blanche, des quantités de liqueur bleue variables depuis 1 cc. jusqu'à 10 cc. et assez d'eau pour faire en tout 40 cc., par les trois méthodes L. M, L. B. et B.B. et, pour cette dernière, avec $1^{cc},5$ et 2 cc. d'iodure de potassium,

introduits avant l'acide sulfurique (1). La durée des titrages a été régulièrement de 2 min. à 2 min. 1/2 pour la méthode L. M., de 5 à 6 min. pour les deux autres qui donnent des virages moins nets; l'hyposulfite était réglé de façon à donner exactement 199 divisions pour 10 cc. de liqueur bleue, additionnée de 40 cc. d'eau et 5 cc. d'iodure de potassium à 20 0/0, sans acide et sans ébullition préalable :

Cuivre		Hyposulfite.			
		Méthode L. M.	Méthode L. B.	Méthode B. B.	
en volume.	en poids.	SO^4H^2 + Kl.	Kl + SO^4H^2.	1cc,5 Kl.	2 cc. Kl.
1cc	10,2 mg	21,0	18,0	19,0	17,5
2	20,4	40,5	39,5	39,5	39,0
3	30,5	60,0	59,0	59,0	58,5
4	40,7	80,5	79,5	78,5	78,0
5	50,9	100,5	99,5	98,5	97,5
6	61,1	120,5	119,5	115,5	116,5
7	71,3	141,0	139,0	125,5	133,0
8	81,4	160,5	158,5	133,5	149,0
9	91,6	180,0	178,0	139,5	162,5
10	101,8	200,0	198,0	146,0	167,5

On retrouve ici les mêmes irrégularités que précédemment; un décalage général, faible avec la méthode L. B., qui montre de nouveau une bonne concordance avec la mienne, surtout si l'on remarque qu'il suffit de retrancher 1 division à tous les termes de la première série et d'en ajouter autant à ceux de la seconde pour les rendre presque identiques et conformes à la théorie; un décalage considérable, au contraire, avec la méthode au sulfocyanure, pour laquelle la proportionnalité nécessaire est on peut dire inexistante. Si on ajoute à cela que dans ce dernier cas et même pour les premiers termes de la série L. B. les virages sont indécis à cause des rebleuissements successifs des liqueurs décolorées par l'hyposulfite, on est obligé de reconnaître que la méthode B.B. est tout à fait incorrecte et inapplicable même à un simple dosage de cuivre.

(1) Avec 1 cc. d'iodure, l'imprécision du titrage est telle que j'ai jugé impossible d'en tirer aucune indication digne de confiance.

Cette incorrection, méconnue par M. Boutot, ainsi, naturellement, que ses causes, tient à ce que l'état d'équilibre qui tend à s'établir entre les éléments du mélange expérimenté varie avec la composition de celui-ci, en particulier avec sa concentration globale et la dose d'iodure de potassium qu'il renferme, toutes choses restant égales d'ailleurs.

C'est ce que l'on va voir dans le tableau suivant, qui résume les essais effectués sur un mélange renfermant 10 cc. de liqueur blanche, 10 cc. de liqueur bleue, des quantités d'iodure de potassium variables depuis 1cc,5 jusqu'à 5 cc. et des volumes d'eau compris entre 10 et 40 cc.; le tout additionné, immédiatement avant le titrage, de 10 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0 et 10 cc. de sulfocyanure de potassium de même concentration. Les nombres indiquent encore les volumes d'hyposulfite employés dans chaque cas, en dixièmes de centimètre cube; à noter que les titrages ont été particulièrement pénibles avec 1cc,5 d'iodure dans les liqueurs étendues :

	Eau			
Iodure.	10 cc.	20 cc.	30 cc.	40 cc.
1cc,5	147	163	171	188
2	154	167	174	184
3	192	191,5	191	190
4	197	197	197	196,5
5	198	198	197,5	197,5

Ces chiffres montrent que les résultats sont d'autant plus près de la vérité que la solution est plus étendue et plus chargée d'iodure; c'est même celui-ci qui joue le principal rôle, puisqu'à la dose de 5 cc. le volume total du liquide n'a plus d'influence. La conséquence immédiate de cette observation est qu'il faut en mettre au moins 4 cc., mais alors comment se fait-il que M. Boutot conseille d'en employer seulement de 1 à 2 cc., et à quoi sert le sulfocyanure s'il faut lui adjoindre une quantité d'iodure de potassium qui sans lui produirait le même effet?

Il est sans doute possible, avec des tables construites *ad hoc* et des soins tout particuliers, de trouver encore avec 2 cc. d'iodure des nombres convenables, mais dans ce cas la méthode n'est plus qu'empirique, et on ne voit vraiment pas la nécessité d'ajouter un nouvel empirisme à celui que comporte l'emploi de la liqueur cupropotassique, dont l'action sur les sucres réducteurs n'est pas chimiquement définie. Peut-être aussi l'application de cette méthode exige-t-elle un tour de main spécial que j'ignore, mais

alors, l'équation personnelle devenant prépondérante, elle fournira aux différents opérateurs qui ne le connaissent pas autant de résultats également différents, parmi lesqnels il sera impossible de distinguer le bon. Enfin, que penser d'un mode de dosage qui ne suit pas les règles fondamentales de la volumétrie et qui commence, à la suite d'un jeu inconsidéré des réactifs, par dissimuler une partie importante, jusqu'è $\frac{198-167}{198} = 0,156$, presque un sixième, du corps que l'on recherche, dans le cas de 2 cc. d'iodure et 20 cc. d'eau? Ce n'est plus de l'analyse, mais bien de la pure fantaisie, qu'il est profondément regrettable de voir s'introduire dans la pratique d'une méthode qui a des prétentions à l'exactitude.

Pour résoudre définitivement la question qui s'attache à l'emploi du sulfocyanure il faudrait la reprendre dès l'origine; je ne l'ai pas fait parce qu'il m'a semblé qu'étant en possession d'une technique excellente il était peu intéressant d'en étudier une qui s'annonce sous d'aussi fâcheux auspices.

Reste à interpréter la petite différence qui existe entre les résultats fournis par les deux méthodes L. M. et L. B..

En dehors de la critique inadmissible que M. Boutot nous a faite à ce propos, on arrive à se l'expliquer sans peine en admettant soit, dans ma méthode, un dégagement intempestif d'iode, conséquence de l'oxydation des iodures existant dans le mélange par l'air ou l'excès d'acide, soit, dans celle de M. Boutot, une dissimulation du même corps, engagé dans une combinaison periodée telle que l'iodure cuivrique qui, comme on le sait, ne colore pas l'amidon. A quoi il faudrait ajouter, dans les méthodes du genre Bruhns-Kolthoff, la formation de sulfocyanure cuivrique, reconnaissable à la couleur brune qu'il communique au précipité.

Si l'on remarque que les deux influences dont je viens de parler s'exercent en sens contraire, on peut concevoir que dans certains milieux elles arrivent à se compenser à peu près exactement. Le premier de ces deux phénomènes, à savoir l'oxydation accidentelle du mélange, pouvant être atténué par une manipulation rapide jusqu'à devenir presque inopérant, tout le problème revient alors à éviter autant que possible la production de ces composés cuivriques inactifs vis-à-vis de l'amidon, et c'est en cela que réside la supériorité du procédé Grimbert sur tous ceux qui conservent la filtration de Lehmann et du mien sur ceux qui la suppriment. Dans le premier l'iodure cuivrique est ramené à l'état d'iodure cuivreux par l'excès d'hyposulfite agissant comme réducteur,

dans le second il est détruit par le cuivre métallique et l'excès d'acide sulfurique que renferme la liqueur. Dans le procédé Boutot-Fleury il est en grande partie décomposé par l'excès d'iodure de potassium et c'est pour cela que la méthode préconisée par ces auteurs donne encore de bons résultats en milieu moins acide; dans le procédé Boutot-Bruhns il persiste ou se transforme en sulfocyanure cuivrique, plus stable parce qu'il est insoluble, et alors les résultats deviennent incohérents.

Dans presque tous les cas c'est à la présence de pareils corps, en état d'équilibre variable avec la nature du milieu, qu'il faut attribuer l'indécision des titrages à l'hyposulfite; aussi convient-il, dans la pratique des différentes méthodes dérivées de celle de Lehmann, d'accorder la préférence au mode opératoire qui donne le plus rapidement possible le virage le plus net. C'est à quoi je m'étais surtout attaché lorsque j'ai établi ma méthode, et le long usage auquel je l'ai soumise m'a fait voir que je ne m'étais pas trompé.

De cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Telle qu'elle a été décrite par MM. Fleury et Boutot la méthode au sulfocyanure est à rejeter absolument.

2° La méthode Lehmann-Boutot donne de bons résultats à la condition, si on l'applique au dosage du cuivre, de faire durer le titrage 5 ou 6 minutes et d'ajouter encore $0^{cc},1$ au volume d'hyposulfite employé.

3° La méthode Lehman-Maquenne, à l'inverse de la précédente, donne des résultats un peu trop forts, de la même quantité $0^{cc},1$, qu'il faut par suite retrancher du nombre lu sur la burette lorsqu'on fait le titrage en présence d'amidon.

Il est bien évident que lorsqu'on se sert de ces deux méthodes pour doser les sucres, auquel cas le calcul ne porte que sur des différences, il est inutile de faire intervenir cette petite correction; mais il est une autre cause d'erreur à laquelle on pense rarement, bien que parfois elle atteigne une certaine importance; c'est celle qui résulte de la présence éventuelle dans la liqueur cupropotassique d'une trace de composés réducteurs, apportés par ses composants ou les poussières atmosphériques. Pour en tenir compte il suffit de faire deux titrages de la solution primitive, l'un à froid, l'autre après ébullition; la différence, si les 2 nombres ne sont pas égaux, devra être soustraite de tous les dosages effectués avec les même liqueurs. Il n'est pas rare de la voir s'élever à 2 gouttes d'hyposulfite, ce qui équivaut, pour la solution qui me sert, à $0^{mg},3$ de glucose.

En résumé, les deux techniques L. M. et L. B. sont à très peu près équivalentes ; elles permettent d'atteindre la même précision que la méthode Mohr-Bertrand pour les doses moyennes de sucre et peuvent servir encore pour les doses comprises entre $0^{mg},25$ et 5 mg, auquel cas cette dernière, comme toutes celles qui sont fondées sur l'isolement et le dosage du précipité d'oxydule, cesse d'être applicable. C'est évidemment là un sérieux avantage en faveur des méthodes qui n'utilisent pas la filtration tout en restant correctes.

J'ajouterai en terminant que je continue à préférer la mienne, d'abord par habitude, ensuite parce qu'elle donne des virages plus francs que celle de M. Boutot, que ses indications sont plus régulières et plus proches de la théorie, qu'elle consomme moins d'iodure, enfin que sa pratique est plus rapide, l'opération tout entière, y compris les mesures, la chauffe, le refroidissement et le titrage, n'exigeant pas plus de 14 à 15 minutes.

Elle est sans doute, comme tout procédé analytique, susceptible de nouveaux perfectionnements ; j'attends encore que l'on nous en fasse connaître un vraiment digne de ce nom.

MÉTHODES PRATIQUES
D'ANALYSE SPECTRALE

POUR

L'IDENTIFICATION DES ÉLÉMENTS (1)

Conférence faite devant la Société chimique de France le 8 juin 1923

Par M. Arnaud de GRAMONT
Membre de l'Institut.

Je tiens à remercier tout particulièrement MM. le Président et les Membres du Conseil de la Société chimique d'avoir bien voulu me confier le soin de présenter ici, aux chimistes, des dispositifs et des méthodes spectroscopiques qu'une pratique de trente années m'a toujours montrés facilement applicables à l'identification des éléments, dans les composés les plus variés. Ces procédés ont d'ailleurs été adoptés dans nombre de Laboratoires, à l'étranger surtout; je citerai, notamment, ceux du Bureau of Standards des États-Unis qui leur a consacré une circulaire spéciale, facile à se procurer en librairie [1]. Notre espoir serait de voir se répandre, dans les Laboratoires français, ces méthodes qui, au Laboratoire de Chimie municipal [2], ont été trouvées satisfaisantes tant au point de vue de la certitude des résultats que de la rapidité des déterminations, et qui sont journellement en usage au Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle. Limités dans l'étendue de ce travail, nous nous bornerons à l'examen des spectres de dissociation fournis par l'étincelle, et des spectres de flammes donnés par le chalumeau oxyacétylénique.

Parmi les plus grands services rendus à la Chimie par la photo-

(1) Les sources et mémoires originaux seront trouvés à la fin de cette Conférence, à la bibliographie, au moyen de leurs numéros de références entre [ ].

graphie, nous devons citer la possibilité de fixer, sur la plaque sensible, les apparences, parfois fugitives, que l'œil avait souvent peine à saisir, et surtout à comparer, dans le champ du spectroscope. La spectrographie permet ainsi, non seulement de conserver et d'étudier à loisir les spectres obtenus, mais surtout de les mesurer avec une précision qui n'a pour limite que la finesse des grains de l'émulsion sensible. La spectrographie permet, de plus, la comparaison des phénomènes spectraux dans des conditions identiques, par la juxtaposition, sur une même plaque, des spectres à comparer, ce qui peut servir de base à des déterminations quantitatives.

Pour les besoins de la pratique du laboratoire, que seuls nous considérons ici, nous négligerons l'infra-rouge et la partie ultraviolette extrême qui ne peut être obtenue que dans des appareils où l'on a fait le vide (région dite de Schumann).

Les régions spectrales qui nous fourniront les domaines d'études les plus aisément accessibles, sont naturellement délimitées : 1° Pour le visible par la sensibilité de l'œil; 2° pour la plaque photographique, par la sensibilité de celle-ci aux différentes couleurs et par le pouvoir absorbant des matières constituant les pièces optiques, prismes et lentilles, du spectrographe. Nous aurons ainsi les limites approximatives suivantes, dont les longueurs d'ondes λ sont exprimées en unités d'Angström, dix millionièmes de millimètre :

		Longueurs d'ondes λ	
Partie visible.	I.	8000 à 4800.	Du rouge extrême à la fin du vert. Région n'impressionnant pas les plaques photographiques ordinaires, mais des plaques spécialement sensibilisées telles que les chroma VR de Lumière. Pour cette région, l'observation oculaire est pratiquement préférable.
—	II.	4800 à 3930.	Du bleu à la limite extrême du violet, fin du visible. Région commune à l'œil et à la plaque photographique courante, mais la sensibilité de l'œil est très diminuée dans le violet.
Ultra violet...	III.	3930 à 3600.	Plaques photographiques ordinaires. Pièces optiques en *Flint*.
—	IV.	3500 à 3170.	Plaques photographiques ordinaires. Pièces optiques en *Crown « uviol »*.

		Longueurs d'ondes λ	
Ultra violet...	V.	3170 à 2200.	Plaques photographiques ordinaires. Optique en spath d'Islande (calcite), en quartz (cristal de roche), ou en spath fluor (fluorine), le quartz étant généralement préféré, et d'usage courant.
—	VI.	2200 à 1853.	Région photographiable en diminuant l'épaisseur d'air traversée et en la réduisant à 1 mètre et au-dessous. Emploi de plaques photographiques spéciales contenant peu de gélatine, ou, mieux, sensibilisation des plaques ordinaires avec l'huile de pétrole par le procédé J. Duclaux et P. Jeantet [3].
—	VII.	Au-dessous de 1853...	Région de Schuman, avec emploi du vide.

Dans la plupart des cas, les spectrographes employés dans les Laboratoires ou dans l'industrie ne sont réglés que jusqu'à λ 2200, qui est à peu près la terminaison des mesures courantes des Laboratoires de Chimie.

En réalité les diverses régions que nous venons d'énumérer peuvent être réduites à trois :

1° La partie visible;

2° La région s'étendant de λ 4800 à λ 3170, photographiable avec un système optique en crown uviol;

3° La région s'étendant de λ 4800 à λ 2200 photographiable avec un système optique en quartz, mais dont la partie la moins réfrangible de λ 4800 à λ 3300 est insuffisamment dispersée par le quartz pour permettre des mesures précises avec un seul prisme.

Ces trois régions empiètent donc l'une sur l'autre permettant ainsi un raccordement satisfaisant.

*
* *

I. — Les appareils dispersifs.

Le spectrographe. — La forme la plus simple du spectrographe est réalisée par la transformation d'un type quelconque de spectroscope en substituant à la lunette d'observation une chambre photographique.

En réalité le système à considérer s'étend de la source lumineuse à la plaque photographique et comprend (*fig.* 1 du texte) :

Une lentille de concentration L_2, soit sphérique et donnant une image réelle et renversée, soit cylindrique et donnant une image linéaire, de la source lumineuse, sur la fente du spectrographe. Cette image ou cette ligne brillante est mise au point sur la fente comme sur un écran.

La fente mobile F_2 est parfaitement droite et polie. Son ouverture, qu'on fait varier généralement de $0^{mm},020$ à $0^{mm},030$, est commandée par un tambour divisé. Placée dans le plan focal d'une lentille achromatique, elle constitue le collimateur; si la lentille

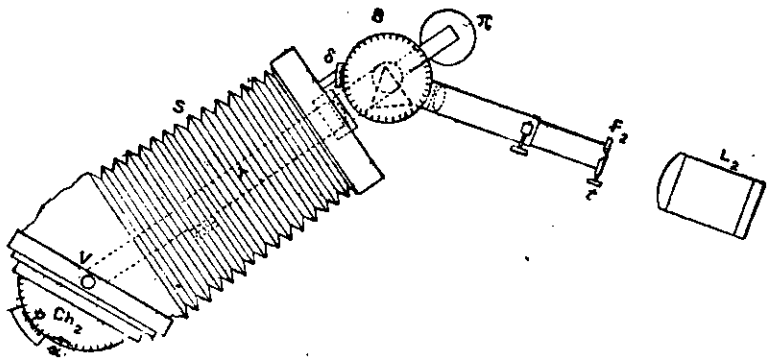


Fig. 1.

Spectroscope ordinaire transformé en spectrographe en remplaçant la lunette par une chambre photographique S portée sur un bras T à crémaillière, équilibré par le contrepoids π.

est simple, non achromatisée, en quartz par exemple, elle est placée dans le plan focal correspondant à une radiation moyenne du faisceau à étudier. Ce faisceau, reçu sur un système dispersif formé de un ou plusieurs prismes (1), le traverse, s'y réfracte, et, à la sortie, donne les images spectrales de ses raies dans une chambre photographique S dont l'objectif n'est généralement pas achromatique. S'il est achromatique, la plaque sensible est normale à son axe optique, si l'objectif est simple, la plaque doit recevoir une forte inclinaison V permettant de mettre simultanément au point les rayons les moins réfrangibles dont les foyers sont les plus longs et les foyers les plus réfrangibles dont les foyers sont les plus courts. Mais, en réalité, la mise au point optimum, simultanée pour toutes les raies, ne se trouve pas située sur un plan, quelque incliné qu'il soit, mais sur une surface gauche, que

(1) Nous avons, pour simplifier cette Conférence, laissé de côté tout ce qui concerne les réseaux ou les appareils interférentiels.

nous pouvons considérer comme grossièrement cylindrique. Pour suivre, autant que possible, la forme de cette surface, dite diacaustique, on fait usage de plaques extra-minces qui sont soumises à une légère flexion dans un châssis cintré.

Pour les détails de construction, d'adaptation et de réglage des spectrographes, comme aussi pour les développements des questions qui seront traitées sommairement ici, je ne puis que renvoyer à notre tout récent ouvrage : *Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale* [4].

La plupart des clichés projetés dans cette Conférence, et dont quelques-uns sont reproduits ici, ont été obtenus avec deux spectrographes différents qui sont représentés (*fig.* 2 et 8).

La source de lumière Et, étincelle sur la figure 2 (ou flamme du chalumeau oxyacétylénique issue de la buse B de la figure 8), a ses images projetées par les lentilles condensatrices L_1 et L_2 sur les fentes des deux spectrographes accouplés destinés à des régions différentes du spectre. Le spectrographe (1) $F_1O_1P_1O'_1C_1$ est destiné à toute la région visible du spectre et au commencement de l'ultra-violet. Sa partie optique toute en crown dit *uviol*, translucide jusqu'à λ 3170 U. A. (2) comprend en P_1 un système de deux prismes de 60°, en O_1 l'objectif du collimateur de 52 mm. d'ouverture et de 549 mm. de longueur focale pour la raie [F] de l'hydrogène, et en O'_1 l'objectif de chambre, de même ouverture et de 852 mm. de longueur focale pour la même raie. Les objectifs n'étant pas achromatiques, le porte-plaque C_1 est incliné sur le faisceau dispersé. Cet instrument offre une dispersion suffisante pour l'étude des spectres à raies nombreuses et resserrées comme celles du fer et des métaux de son groupe, et l'étalement du faisceau obtenu permet aisément la mesure et l'identification des raies des impuretés ou des autres métaux qui forment les alliages métallurgiques. Une quarantaine d'éléments, et des plus intéressants pour les recherches industrielles, ont leurs raies ultimes dans les limites spectrales de cet instrument. Plusieurs autres corps simples, sans y donner leurs raies ultimes, y montrent des raies de grande sensibilité.

Le spectrographe $F_2O_2P_2O'_2C_2$ est destiné surtout à la recherche des éléments dont les raies ultimes et toutes les raies de grande sensibilité sont de longueurs d'ondes inférieures à λ 3170. Ce sont : Au, As, Bi, C, Mg, Hg, P, Sb, Si, Te. La partie optique est entière-

(1) De Hilger, de Londres.

(2) Les longueurs d'ondes λ sont exprimées ici en Unités d'Angström, dix millionièmes de millimètre.

ment en quartz, et l'appareil est réglé pour l'ultra-violet entre

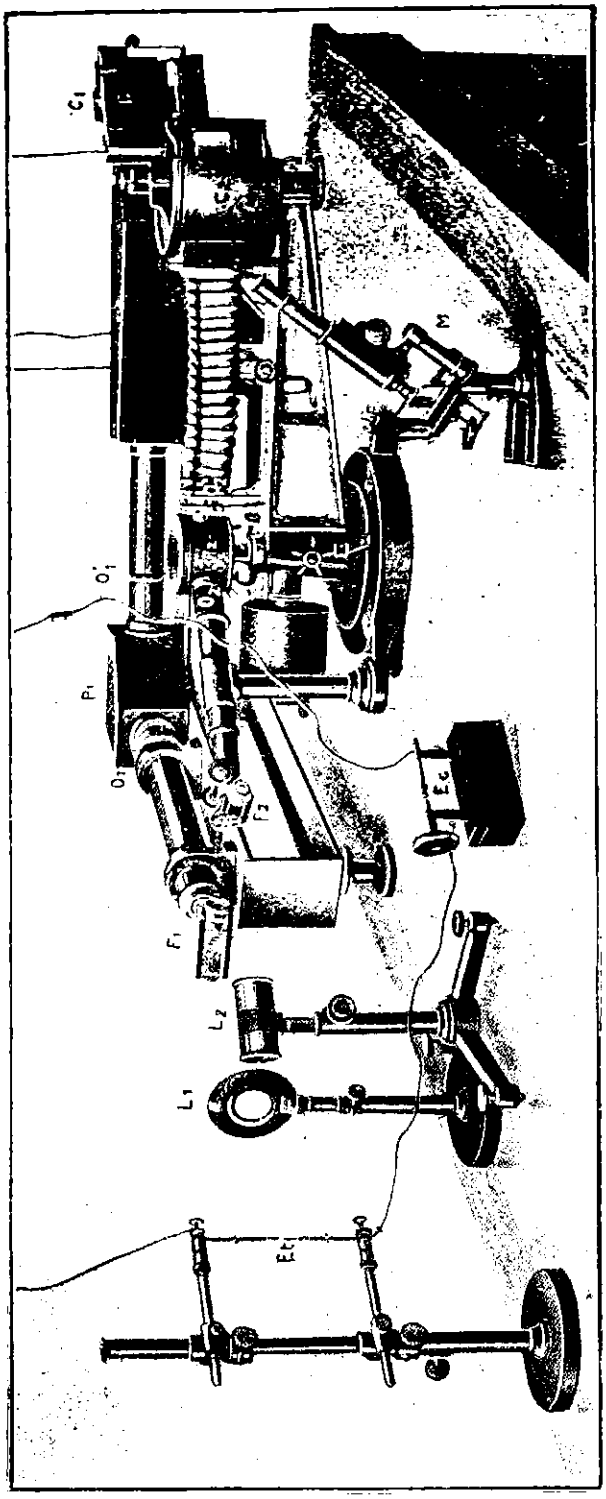


Fig. 2.

Installation permettant de spectrographier l'étincelle Et dans les diverses régions du spectre.

λ 3274 du cuivre et λ 2204 du plomb, limite suffisante pour les recherches analytiques.

En P_2 est un prisme de 60°, constitué par deux demi-prismes de 30°, de rotations contraires, l'un provenant d'un cristal lœvogyre, l'autre d'un cristal dextrogyre. Ce dispositif, qui annule les effets de la polarisation rotatoire du quartz, est dû à M. Cornu. L'axe optique et cristallographique de chacun des demi-prismes doit être normal au plan bissecteur de l'angle réfringent, plan suivant lequel les prismes sont accolés. Les objectifs, simples, plans convexes, sont taillés perpendiculairement à l'axe du quartz et de rotations contraires. Ils ont 35 mm. d'ouverture et leurs distances focales pour les raies [D] sont : au collimateur O_2 de 400 mm., à la chambre O'_2 de 505 mm.

Pour corriger le défaut d'achromatisme la plaque 4 1/2 × 12, légèrement cintrée, subit la forte inclinaison de plus de 67° à partir de la normale au faisceau dispersé.

Comme on l'a vu, les deux instruments permettent le raccordement de leurs spectres entre λ 3274 et λ 3170.

Un seul spectographe de quartz pourrait donner tout le spectre utilisable, mais à cause de la très faible dispersion du quartz dans le visible et au commencement de l'ultra-violet il est préférable de consacrer un instrument notablement plus dispersif, à l'étude de ces régions très riches en raies ultimes et de grande sensibilité.

La mesure des clichés s'opère sur un microscope spécial M (*fig.* 2) d'emploi plus simple que les machines à diviser [8] et [4]. Le cliché est appliqué sur une platine en verre portant gravée une division en 1/5 de millimètre, et mobile par une crémaillère qui la fait passer dans le champ de l'objectif à faible grossissement du microscope. L'oculaire de celui-ci porte une division donnant le 1/10 de celui de la platine. On lit ainsi directement le 1/50 de millimètre, et très aisément par l'estime le 1/100. Pour de premières indications approximatives on peut même se borner à appliquer sur le cliché une réglette d'ivoire où chaque millimètre est divisée en cinq, ce qui permet de lire le dixième par l'estime.

Les transformations en longueurs d'ondes des mesures spectrographiques se font au moyen de courbes à grande échelle où l'unité d'Angström est représentée par 2 millimètres en ordonnée, tandis que 5 centimètres de l'abscisse correspondent à 1 millimètre d'écartement des raies sur le cliché.

Les méthodes de recherches employées exigent la juxtaposition de spectres successifs sur une même plaque, de telle manière qu'une même raie se continue d'un spectre à l'autre. On peut pour cela, soit laisser l'image de la source lumineuse projetée au même point de la fente et déplacer verticalement le châssis porte-plaque

à des hauteurs successives au moyen d'une crémaillère (*fig.* 2, C_1) ou d'une vis sans fin (*fig.* 2, C_2), soit pour obtenir plusieurs spectres en coïncidence absolue, laisser la plaque immobile et éclairer des portions consécutives de la fente (F_1, F_2, *fig.* 2) en déplaçant devant celle-ci un écran percé d'ouvertures qui se succèdent à des hauteurs différentes. C'est ainsi qu'ont été obtenues la plupart des planches présentées ici.

Les spectrographes à optique en quartz, comme le second instrument que nous avons décrit, sont souvent représentés dans l'industrie par l'ingénieux spectrographe de M. Ch. Féry [5] à un prisme en quartz de 30° à faces courbes dont la seconde, étamée, agit comme un miroir. L'instrument est autocollimateur et sans objectif, mais comme un réseau concave, le système est astigmatique, et les différentes parties de la source lumineuse ne peuvent être distinguées dans le spectre obtenu, ce qui ne présente pas d'inconvénient dans les recherches industrielles et si l'étincelle, ou l'arc, jaillit entre métaux identiques. Le prisme, étant traversé dans les deux sens par suite de la réflexion, agit comme un prisme de 60° et les effets de la polarisation rotatoire sont annulés.

II. — Les méthodes.

Spectres de dissociation par l'étincelle.

J'ai reconnu, il y a une trentaine d'années [6], que l'étincelle de décharge d'un condensateur électrostatique (batterie de bouteilles de Leyde ou condensateurs Mosciski) rechargé continuellement par une bobine d'induction ou par un transformateur, fournit, en éclatant à la surface d'un composé solide ou fondu, un spectre complexe où tous les éléments contenus dans le composé donnent, indépendamment, leur spectre de lignes individuel.

Le spectre d'ensemble ainsi produit peut être considéré comme la superposition des spectres des composants où, bien entendu, les raies les plus intenses d'un élément peuvent éclipser les lignes plus faibles d'un autre élément dans leur voisinage immédiat. Les spectres des composés donnent donc bien de véritables *spectres de dissociation*, permettant de reconnaître simultanément tous les corps, métaux et métalloïdes, présents dans l'étincelle, mais avec des sensibilités différentes suivant l'élément considéré. Les métalloïdes peuvent donc, ainsi, fournir à l'air libre et à la pression ordinaire leurs spectres de lignes, que, pour la plupart d'entre eux, on n'avait pu produire jusqu'alors que dans des tubes à gaz

raréfiés de Plücker ou de Salet. C'est ainsi que l'on peut voir ici les spectres de lignes du soufre (Pl. III, *fig.* 9 et 10), du chlore (Pl. I, *fig.* 13), du phosphore (Pl. II, *fig.* 14 et 15) et du bore (Pl. III, *fig.* 23 et 24). MM. Exner et Haschek ont dû recourir à notre méthode des spectres de dissociation pour obtenir, à la pression normale, les spectres des métalloïdes que, de cette manière, ils ont pu ajouter à la deuxième édition de leurs tables de longueurs d'ondes [7] si justement appréciées des spectroscopistes.

Il y a là une méthode générale de recherche des éléments chimiques que j'ai poursuivie, d'abord dans la partie visible du spectre, puis par les procédés photographiques dans toute la région ultra-violette jusqu'à celle de Schumann.

L'étincelle condensée, lorsqu'elle jaillit entre des électrodes revêtues d'un métalloïde libre, de soufre par exemple, ou de sélénium, fournit le spectre de lignes de celui-ci, qui ne s'enflamme que si l'on retranche du circuit toute capacité, ou bien que si, à cette capacité, on ajoute une self-induction.

Voici, fig. 3, un schéma du dispositif électrique permettant d'obtenir des spectres de dissociation, dans l'étincelle qui est représentée ici éclatant sur un sel en fusion. B est une bobine d'induction à rupteur ou à interrupteur Klingelfuess, capable de donner une étincelle libre (sans condensation) de 10 à 15 centimètres. Elle peut être avantageusement remplacée par un transformateur sans rupteur, dont le primaire est branché directement sur le courant alternatif de la ville. Le condensateur électrostatique est formé, de préférence à des jarres de Leyde, par des condensateurs Mosciski C_1, C_2, C_3, C_4 dont les armatures intérieures peuvent être, au moyen de l'interrupteur I à cavaliers et godets de mercure, reliées à l'un des pôles de la bobine ou séparées de celui-ci, tandis que les armatures extérieures sont toutes solidaires électriquement de l'autre pôle. En D est un éclateur, à vis micrométrique, permettant de régler le potentiel de décharge de la batterie sans toucher à la longueur, toujours maintenue très faible, de l'étincelle qu'il s'agit de spectrographier. Un commutateur C_m du même genre que l'interrupteur I, permet à volonté de faire passer le courant soit au travers d'une des self-inductions S_1, S_2, S_3 de valeurs différentes, soit en dehors de celles-ci. Les condensations électrostatiques dont j'ai fait usage ont varié de 0.005 à 0.0232 microfarad, et les self-inductions de 0.004 à 0.122 henry, en travaillant le plus généralement à 0.0232 microfarad et s'il fallait une self induction, avec 0.009 henry. Pour faciliter l'emploi

des self-inductions je ferai remarquer qu'une bobine de 100 mètres de fil de sonnettes, enroulée sur un noyau de 3 cm. de dia-

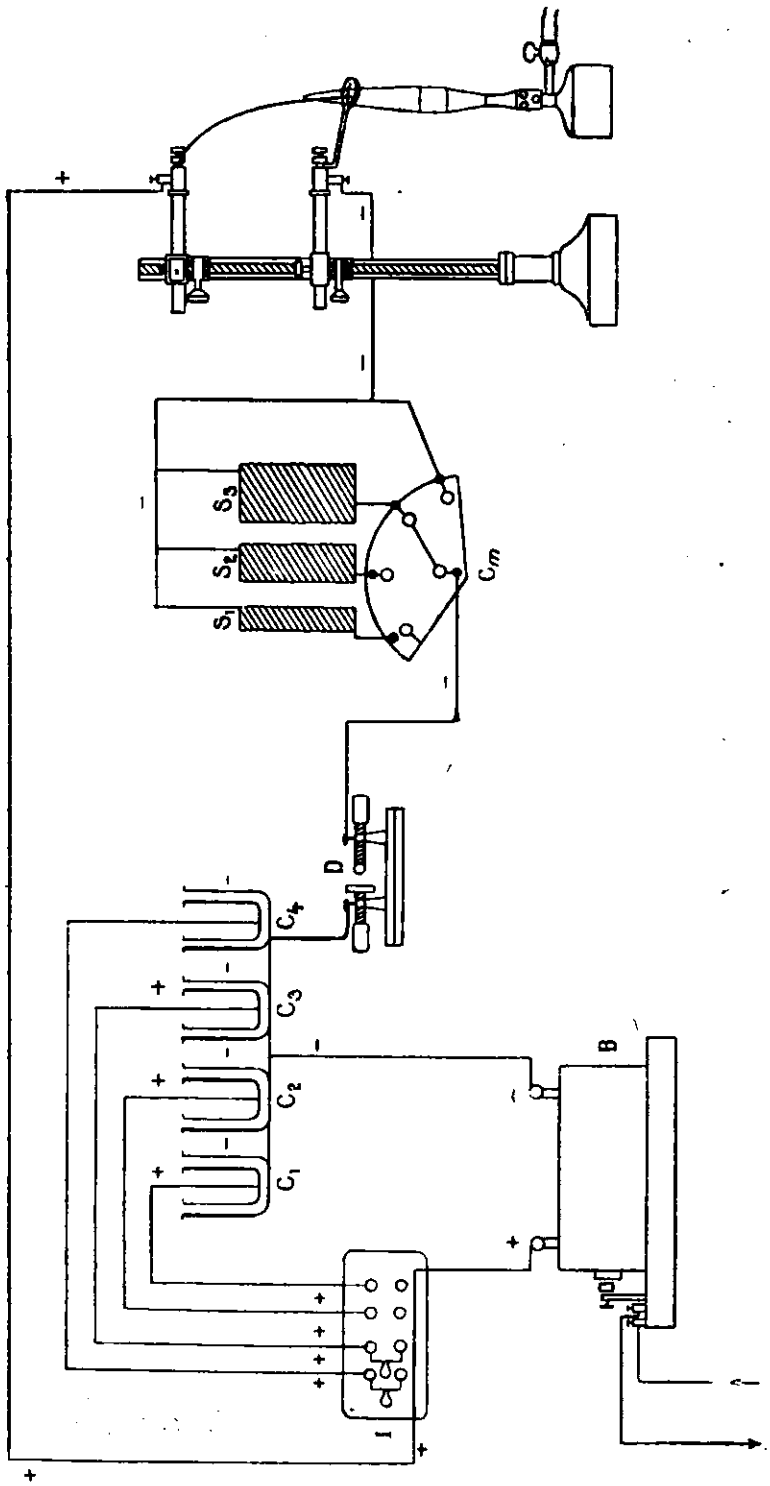


Fig. 3. — Dispositif pour la production des spectres de dissociation. Etincelle condensée, avec ou sans self-induction. Cas de l'étincelle sur un sel fondu.

mètre et 11cm,5 de longueur utile, portant 13 couches de fil de 0cm,3 de diamètre isolé, à 49 tours par couche, présente une self-

induction de 0.0048 henry. On peut en placer plusieurs en série, leurs effets s'ajoutant.

Pour les détails de construction, de mesure et de calcul des condensateurs et des self-inductions, je ne puis que renvoyer à notre ouvrage [4], ou à un mémoire spécial [8].

Nous aurons affaire à des spectres de dissociation dans l'analyse spectrale directe des minéraux et des alliages, puis dans celle des sels en fusion où j'en ai fait une étude particulière au point de vue des métalloïdes, et enfin dans l'analyse spectrale des composés non conducteurs en suspension dans les sels fondus. Toutes ces méthodes sont fondées sur l'emploi de l'étincelle condensée. Les spectres des liquides ne devant être soumis qu'à des étiucelles faiblement condensées ne peuvent être classés que partiellement parmi les spectres de dissociation, et doivent former un groupe à part.

Analyse spectrale directe des minéraux. — L'éclat métallique propre à un grand nombre de minéraux m'avait fait supposer qu'ils présenteraient une conductibilité électrique suffisante pour qu'une étincelle électrique pût jaillir entre deux de leurs fragments. Cette supposition a été confirmée par l'expérience et c'est ainsi que j'ai reconnu pour la première fois [6] les propriétés des spectres de dissociation. La plupart des minéraux contenant des métaux lourds, par exemple : la galène, les diverses pyrites, l'argyrite, l'oligiste, l'ilménite, les sulfo-arséniures ou sulfo-antimoniures divers, etc., sont assez bons conducteurs pour donner de bonnes étincelles entre deux de leurs fragments, aussi petits que ceux destinés aux essais du chalumeau. Ils sont maintenus entre des pinces à bout de platine, opposées par le sommet, mobiles le long de la crémaillère d'un support vertical (*fig.* 4), et fixées par un système de serrage, à l'extrémité de fortes tiges d'ébonite ou de verre qui les isolent, et dont l'écartement est commandé par deux pignons sur la crémaillère. Le dispositif électrique (*fig.* 3) vient d'être décrit. Cette méthode d'analyse spectrale *directe* des minéraux présente non seulement un caractère spécifique important pour le diagnostic des minéraux conducteurs et des minéraux métalliques, mais aussi une méthode générale d'examen de leur composition chimique totale. Nous l'avons exposée dans un ouvrage spécial [9].

Si le condensateur électrostatique est mis hors circuit, l'étincelle, non condensée, de la bobine seule, ne donne plus que quelques raies brillantes des métaux, qui se détachent sur un fond lumineux, spectre continu émis par les fragments du minéral

devenus incandescents. Ce phénomène est particulièrement frappant pour le thallium, l'indium, le zinc, le cuivre, l'argent.

Certains minéraux, par exemple la stannine (SnS^4Cu^2Fe) et la berthiérite (Sb^2S^4Fe) ont montré, par l'irrégularité de leurs spectres, qu'ils n'étaient pas homogènes, les raies de leurs constituants apparaissant irrégulièrement ou par intermittence. Il en est de même des inclusions de minéraux accessoires qui donnent passagèrement leurs raies parmi celles du minéral fondamental (1). Ainsi, des inclusions de blende, dans la galène ou la pyrite, donnent brusquement les raies bleues du zinc, la chalcosine les raies vertes du cuivre. Ce mode de réactions spectrales oculaires qui échapperait à la spectrographie, contraste avec les apparences que présentent, à l'oculaire, les spectres d'espèces minérales bien homogènes, où, quel que soit le nombre des éléments constituants leurs raies caractéristiques apparaissent simultanément.

On trouvera Pl. III, fig. 9 et 10, Pl. I, fig. 12 des exemples d'analyse spectrale directe des minéraux dans différentes régions du spectre. La figure 9 est le spectre visible d'étincelle condensée, du rouge au vert inclus, d'une galène de Pierrefitte (Hautes-Pyrénées), obtenu dans un spectroscope à vision directe à deux prismes composés, où la lunette avait été remplacée par une petite chambre $4\ 1/2 \times 16$. Le micromètre avait été photographié en brûlant devant lui à 50 centimètres, un ruban de magnésium de 10 centimètres de longueur. Les grosses raies sont celles du plomb, leurs longueurs d'ondes sont inscrites à la partie supérieure, à côté de l'indication de la raie rouge de l'hydrogène $H\alpha$ due à l'humidité de l'air, et de la raie jaune (doublet) $Na\alpha$ du sodium. Les longueurs d'ondes des groupes $S\alpha$, $S\beta$, $S\gamma$, $S\delta$, $S\varepsilon$, de fines raies vertes du soufre, sont inscrites à la partie inférieure. Une plaque panchromatique Wratten avait été employée. La figure 10 est la continuation dans la fin du visible, du vert au violet inclus, du même spectre, mais obtenu, cette fois, avec un spectographe à deux prismes en flint. On a placé, en coïncidence avec deux temps de poses différents du spectre de la galène, un spectre électrique de la vapeur de soufre en tube à gaines de Salet légèrement chauffé. Ces spectres ont été obtenus sur la même plaque par projections successives des images des sources lumineuses sur des hauteurs consécutives de la fente du spectro-

(1) C'est ainsi qu'il nous a été possible d'étudier l'état d'homogénéité des cristaux destinés à former les détecteurs à contacts imparfaits des récepteurs de télégraphie sans fil (*Bull. de la Direction des Recherches Scientif. et Industr. et des Inventions*, juillet 1920).

graphe. On voit ainsi la coïncidence absolue des lignes du soufre en tube, avec celles que donne l'étincelle sur la galène à l'air libre. Le spectre de la galène dans l'ultra-violet est presque identique à l'un de ceux de la Pl. I, fig. 11 obtenus avec un spectrographe à optique en quartz, fig. 2, et provenant de plomb à teneurs décroissantes en argent, car la gauche du cliché ayant été surexposée, on n'y pourrait discerner, dans la région visible et le commencement de l'ultra-violet, le spectre de lignes du soufre

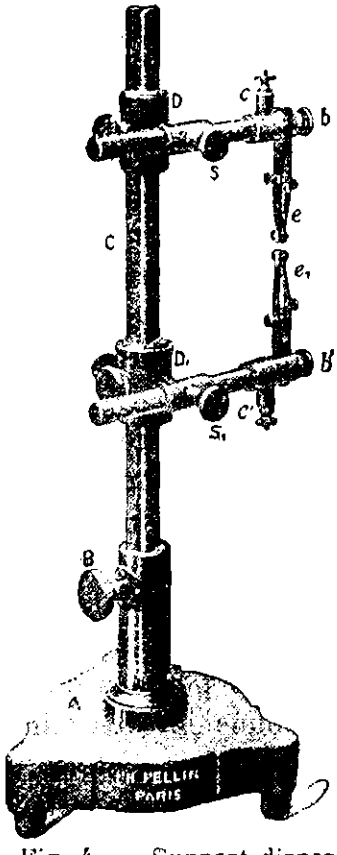


Fig. 4. — Support disposé pour l'étincelle directe entre minéraux ou alliages.

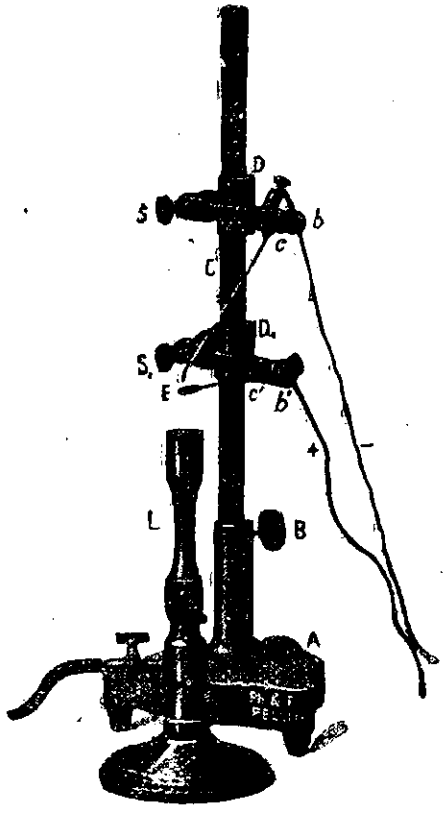


Fig. 5. — Support disposé pour l'étincelle sur un sel en fusion.

des figures 9 et 10, Pl. III qui seul différencie entre eux les spectres de la galène et du plomb. Nous reviendrons sur cette figure 11 en parlant de l'analyse quantitative. La figure 12 Pl. I est le spectre d'étincelle directe de la chalcosine Cu^2S, de Mindouli (Congo) en coïncidences, en haut avec l'argent, en bas avec le cuivre, dans les mêmes conditions d'étincelle électrique. Les raies de l'argent et du cuivre se continuent dans le spectre du minéral, indiquant que la chalcosine est argentifère. Elle contient, en plus, de nombreuses raies du fer. Ces spectres ont été obtenus avec le spectrographe à optique en quartz.

Analyse spectrale directe des alliages métallurgiques. — La méthode d'analyse spectrale directe que nous avons exposée pour les minéraux s'applique mieux encore aux alliages qu'on rencontre dans la métallurgie, et spécialement aux aciers spéciaux, auxquels nous avons consacré des recherches particulières [10].

Le tableau des raies de grande sensibilité et ultimes des éléments (p. 1722 et suiv.) donne les raies permettant d'identifier les divers éléments dans les aciers, avec la réserve que certaines lignes caractéristiques peuvent être masquées par le voisinage immédiat des nombreuses raies du fer. Nous avons étudié ainsi les aciers au vanadium, au titane (les planches de ces derniers sont données dans l'atlas de notre ouvrage [4]), au tungstène, au molybdène, au cobalt (planches dans le mémoire [10]), au chrome et au nickel, dont les exemples sont donnés aussi, figures 19, 20 et 21, Pl. IV et que nous commenterons plus loin (1).

Malgré la complexité extrême de certains spectres d'aciers spéciaux à quatre ou cinq constituants, chacun de ceux-ci est facile à identifier par ses raies de grande sensibilité du tableau des p. 1722 et suivantes.

La même méthode appliquée au platine et aux métaux de son groupe a pu fournir d'importantes indications dont nous donnerons Pl. V, figure 22 un exemple typique. Le platine du commerce, outre les raies ultimes de l'argent, du cuivre et de l'or toujours présentes, offre très fréquemment celles de l'iridium, du rhodium et du palladium.

Pendant la guerre, j'ai eu à examiner des platines de vis de magnétos de l'aviation militaire. Ces vis donnaient des étincelles d'un aspect particulier, et de là semblait provenir l'infériorité de marche d'un certain nombre des magnétos servant à nos moteurs d'aéroplanes. Il m'avait donc été demandé de rechercher par l'analyse spectrale les impuretés pouvant occasionner ce mauvais fonctionnement. Les spectrogrammes que m'en a fourni l'étincelle condensée ont présenté les raies du plomb indiquant que le platine des contacts défectueux était insuffisamment purifié et contenait une proportion notable de plomb, ainsi que du rhodium. La figure 22, Pl. V montre, en coïncidence sur un cliché du spectrographe à deux prismes en crown uviol, le spectre d'un platine fournissant un contact de magnéto satisfaisant, et le spectre d'un platine donnant un contact défectueux; aussi ce dernier présente-t-il

(1) Ces Planches sont extraites de notre numéro [10] et nous remercions la *Revue de Métallurgie* d'avoir bien voulu en remettre les clichés zinc à notre disposition.

nettement les raies du plomb. Elles diffèrent de 0,1 à 0,2 angströms de celles du tableau des raies ultimes (p. 1722 et suiv.) qui y sont exprimées en unités Internationales, celles de la figure 22 étant inscrites en unités Rowland. On remarquera le grand nombre des raies de l'oxygène et de l'azote de l'air que fournit, dans cette région du spectre, l'étincelle condensée entre pôles de platine. L'addition d'une faible self-induction suffirait à les faire disparaître.

Spectres de dissociation des sels en fusion et des composés non conducteurs en suspension dans ceux-ci.

Si l'on fait jaillir l'étincelle du condensateur sur un sel en fusion (voir *fig.* 3 et 5) ou simplement à l'état pâteux, on reconnaît que le spectre de cette étincelle est bien un spectre de dissociation comme ceux dont nous venons de parler et soumis aux mêmes lois. Le sel ou le mélange salin est contenu dans une cuiller de platine de 20 mm. de diamètre et de 5 mm. de profondeur. Un gros fil de platine amène l'étincelle au-dessus du mélange fondu par la flamme d'un bec Méker. Cette méthode m'avait d'abord permis l'étude et la mesure facile des spectres de lignes des métalloïdes dans leurs sels alcalins [11] et la figure 13, Pl. I en donne un exemple. C'est le spectre de dissociation du chlorure de sodium, obtenu en coïncidence avec celui du chlore libre, en tube à pression réduite à 3 centimètres de mercure. On y voit la continuation des raies du chlore d'un spectre à l'autre. Ce spectre obtenu sur une plaque panchromatique, et avec le spectrographe à 2 prismes en crown uviol, s'étend depuis le rouge jusqu'au commencement de l'ultra-violet où figure, à l'extrémité droite, le groupe bien caractéristique Clμ $\lambda\lambda$ (3868.8 à 3799.0). Tout à fait exceptionnellement, et afin que toutes les raies du chlore fussent mieux visibles dans cette région, la fusion du sel avait été obtenue *sans empioi de la flamme* dont les bandes cannelées, surtout la bande du carbone λ 3883.5 (voir *fig.* 23, Pl. III) sont parfois gênantes au commencement de l'ultra-violet. L'effet thermique avait été produit sous l'action de l'étincelle seule, rendue très chaude en substituant à la bobine d'induction ordinaire, un transformateur dont le fil primaire était parcouru par le courant alternatif du secteur à 110 volts et 42 périodes. La capacité du condensateur dans le circuit secondaire était d'environ 0,01 microfarad.

Pour les composés non conducteurs tels que précipités chimiques obtenus au cours d'une analyse, poudres diverses, laitiers, verres, et surtout les minéraux, la méthode précédente s'applique

également en mettant la substance à étudier dans un sel en fusion. Les silicates alcalins donnent un beau spectre de lignes du silicium, ce qui m'a permis d'étendre ces recherches aux silicates minéraux divers tels que les feldspaths, les micas, les amphiboles, les pyroxènes, les tourmalines, les grenats, qui, mis en suspension dans les carbonates alcalins en fusion, fournissent des spectres de dissociation complète. La substance à spectrographier est finement porphyrisée et intimement mélangée avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate de sodium ou de lithium. Ces sels sont préférables à cause de leur puissance d'attaque des silicates et de la simplicité de leurs spectres qu'on photographie d'ailleurs isolément en juxtaposition avec le spectre du mélange à l'étude. Les raies communes aux deux spectres, produites avec une étincelle identique, sont alors celles du sel alcalin du gaz de la flamme, de l'air, et parfois du platine de la cuiller. Nous en avons donné ailleurs les tableaux [4] et [12].

C'est ainsi que nous avons pu reconnaître la présence constante du titane dans tous les micas [13] sauf le lépidolite, celle du strontium comme constituant de la goyazite [14], celle du bore (en collaboration avec M. Alfred Lacroix [15]) comme constituant d'un certain nombre de silicoaluminates naturels : la kornérupine, la saphirine, la grandidiérite, la dumortiérite.

Nous présenterons ici, pour exemple, de spectres de minéraux dans les sels en fusion, une apatite de Montebras (Creuse), fig. 14, Pl. II, pour indiquer la méthode de recherche du phosphore. Le spectre supérieur correspond à : carbonate de sodium, 1gr,250; apatite finement porphyrisée, 0gr,250. Le spectre inférieur, destiné à l'identification du phosphore, est celui du carbonate de sodium réputé pur (mais contenant des traces de fer et de calcium) intentionnellement additionné d'un cinquième de son poids de phosphate neutre de sodium. Etincelle condensée (C = 0,232 microfarad) sans self-induction. Spectographe à optique en quartz. Ce cliché montre que, pour la recherche et l'identification du phosphore par ses deux doublets λλ (2555, 2553) et (2536, 2534), il n'est plus besoin de recourir à l'emploi des tubes à vapeurs de phosphore, d'un maniement difficile. Ces deux doublets caractéristiques sont fournis par un peu de phosphate de soude ajouté au carbonate en fusion, et les raies du phosphore se continuent d'un spectre à l'autre, identifiant bien l'apatite. Le spectre de celle-ci montre, en outre de ses constituants normaux, la présence en quantités notables, de manganèse, d'alumine et de silicium.

On remarquera, sous le spectre inférieur, les longueurs d'ondes

Figure 11.

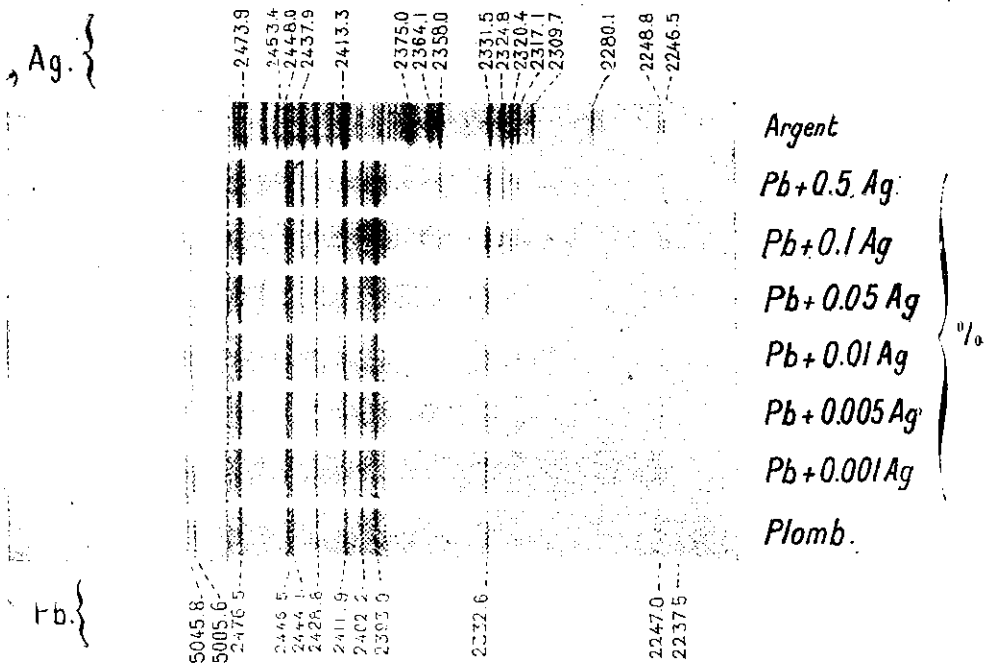


Figure 12.

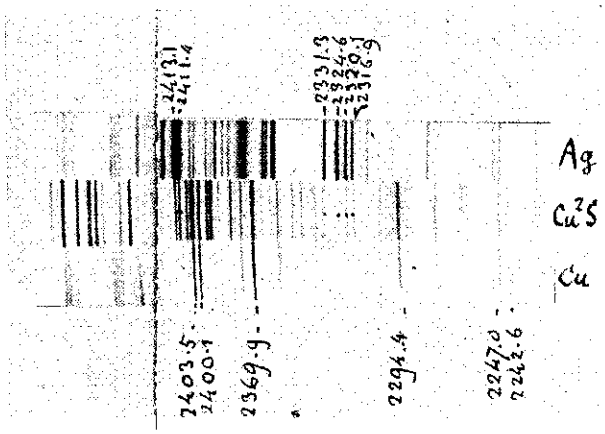
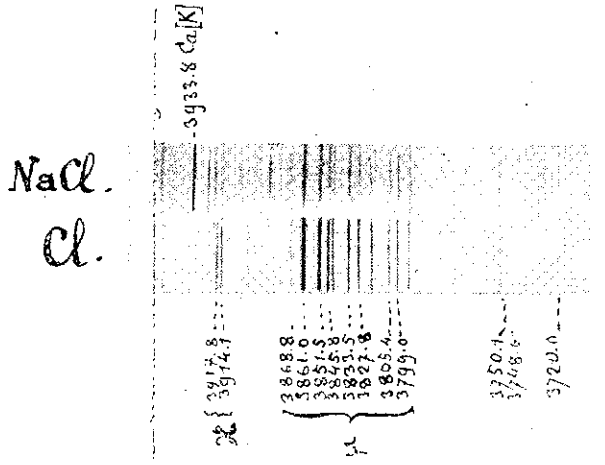
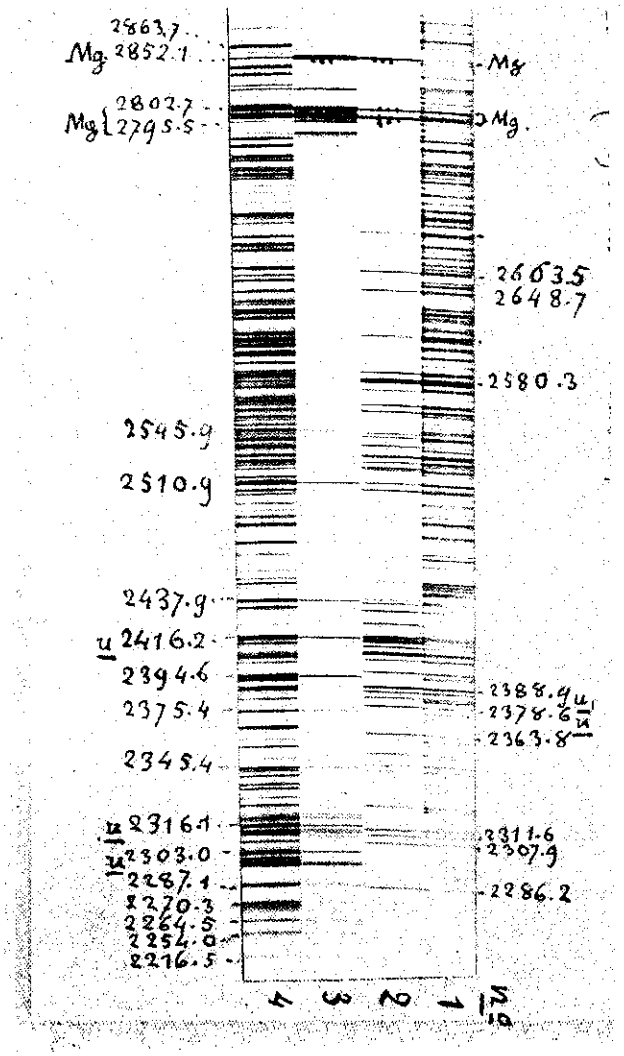
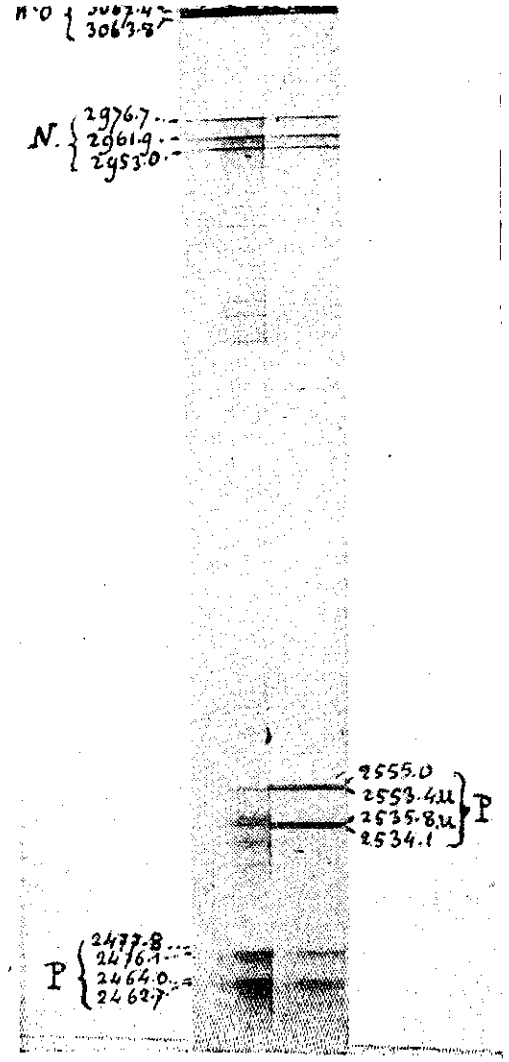
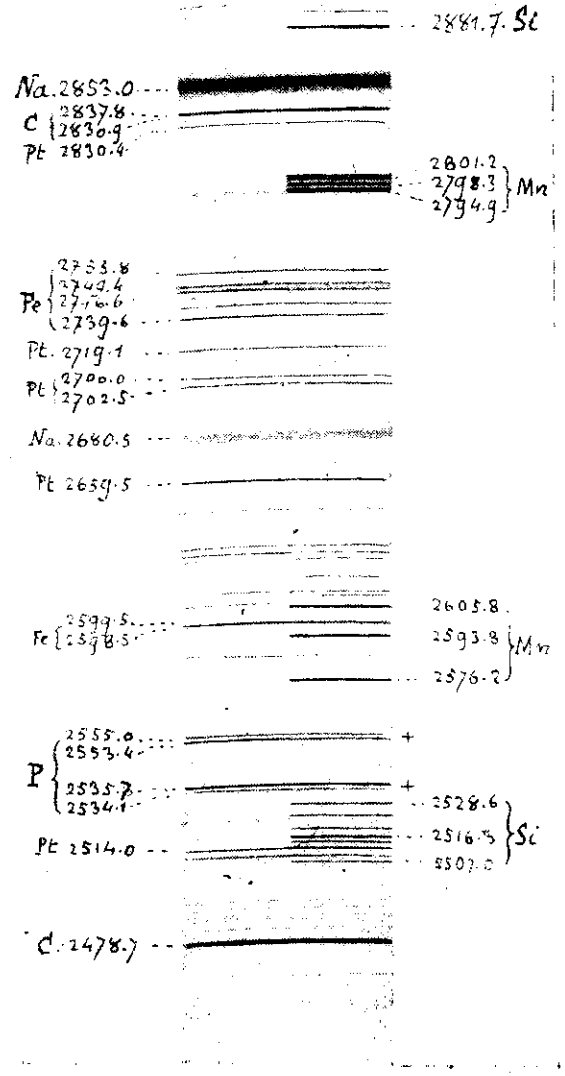


Figure 13.




2863.7
Mg 2852.1
2802.7
Mg 2795.5
2545.9
2510.9
2437.9
u 2416.2
2394.6
2375.4
2345.4
u 2316.1
u 2303.0
2287.1
2270.3
2264.5
2254.0
2216.5
Mg
Mg
2603.5
2648.7
2580.3
2388.4 u
2378.6 u
2363.8
2311.6
2307.9
2286.2
4
3
2
1
Sn


N.O
3067.4
3063.8
N.
2976.7
2961.9
2953.0
2555.0
2553.4 u
2535.8 u
2534.1
P
P
2477.8
2476.1
2464.0
2462.7


2881.7 Si
Na 2853.0
C
2837.8
2830.9
Pt 2830.4
2801.2
2798.3
2794.9
Mn
Fe
2753.8
2749.4
2746.6
2739.6
Pt 2719.1
Pt
2700.0
2702.5
Na 2680.5
Pt 2659.5
2605.8
2593.8
2576.2
Mn
Fe
2599.5
2598.5
P
2555.0
2553.4
2535.7
2534.1
2528.6
2516.5
2502.0
Si
Pt 2514.0
C 2478.7

des raies du platine du fil ou de la cuiller, qui peuvent servir de repères pour les mesures. Comme autre exemple nous prendrons celui de la kornérupine $[SiO^4]^7Mg^8[(Al, Fe, B)O]^{12}$ où nous avons identifié le bore [15] avec les deux spectrographes, le spectre *fig.* 23, Pl. III, provenant du spectrographe à 2 prismes crown uviol, et le spectre *fig.* 24, Pl. III, du spectrographe à 1 prisme quartz, l'étincelle étant la même qu'avec l'apatite. Pour ces deux clichés, le spectre de comparaison était celui du borax mélangé à un peu plus de son poids de carbonate de sodium, afin de mettre en évidence la présence du bore, ignorée jusqu'alors dans la kornérupine. A l'uviol spectrographe, *fig.* 23, Pl. III, une seule raie B λ 3451.2, caractérise le bore, sa sensibilité est supérieure au dix-millième. On voit outre les raies du sel fondu et de l'air, les bandes du carbone dont les arêtes sont C λ 3883.5 et C λ 3590.3 qui avaient été évitées sur le cliché NaCl, *fig.* 13, Pl. I. Au lieu des raies du platine, ce sont celles du palladium qui ont apparu avec celles du cuivre et de l'argent. Outre les raies du silicium, du magnésium, et de l'aluminium, constituants normaux de la kornérupine, son spectre montre des raies du fer, en plus de celles qu'apportaient le borax et le carbonate dans le spectre de comparaison, par exemple Fe λλ(3647.8; 3631.5; 3618.8); elles établissent la présence du fer dans ce minéral. Au quartz spectrographe, *fig.* 24, Pl. III, le doublet très fort et le plus caractéristique du bore B λλ (2497.8; 2496.9) est si intense que les deux raies sont confondues, leur sensibilité dépasse le centmillième. Le spectre du magnésium et celui du silicium sont bien développés, les principales raies seules ont pu être inscrites. Le doublet de l'aluminium λλ (3092.3; 3032.2) étranger au borax indique ce métal avec moins de sensibilité que le doublet Al λλ (3961.5; 3944.0) présent sur le cliché précédent, *fig.* 23, Pl. III, où il pouvait être apporté non seulement par le borax mais aussi par le carbonate alcalin. Inversement sur la figure 24 les raies du fer très sensible dans la région réfrangible de l'ultra-violet sont communes aux deux spectres en coïncidences et c'est la figure 23 qui nous a réellement montré la présence du fer.

On retrouvera ici, *fig.* 24, Pl. III, les mêmes raies du platine qu'avec l'apatite, *fig.* 14, Pl. II.

L'examen des cendres, des produits d'incinération, par la méthode des sels en fusion sous l'étincelle condensée, fournit des spectres particulièrement intéressants. Sur la demande de M. C. Delezenne, qui dirige à l'Institut Pasteur le service de préparation des vaccins contre les piqûres de serpents, j'ai recherché, par

cette méthode, dans les cendres de plusieurs venins de serpents, les éléments qui n'auraient pas été reconnus par les procédés de la voie humide, ou qui auraient échappé aux chimistes. Ces cendres de venins, mises en suspension dans cinq ou dix fois leur poids, suivant les cas, de carbonate de sodium en fusion soumis à l'étincelle condensée, ont fourni des spectrogrammes donnant fortement les raies bleues du zinc λλ 4810.5; 4722.2; 4680.1 (1) et les raies ultra-violettes λλ 3345.2 (double); 3282.3, montrant ainsi de fortes teneurs en zinc dans tous les venins. La figure 25, Pl. VI, en donne un exemple. C'est un cliché obtenu au spectrographe à 2 prismes en crown uviol, où le spectre supérieur n° 1 est celui du carbonate de sodium seul, le spectre médian n° 2, est celui du même carbonate additionné de cendres de venin de cobra, on y voit le prolongement des raies du zinc du spectre n° 3 du bas, qui est celui du zinc libre étincelle directe.

Les recherches chimiques ultérieures de M. C. Delezenne [35] ont montré, en effet, la présence de plusieurs centièmes de zinc dans toutes les cendres de venins. Par la suite, M. C. Delezenne est arrivé à établir en d'importants travaux que le zinc est bien un constituant normal de toute cellule animale; intéressante conclusion dont l'origine peut être ainsi rattachée à l'analyse spectrale.

Pour toutes ces recherches il est nécessaire d'employer des carbonates alcalins de la plus grande pureté. Il est cependant à peu près impossible d'obtenir du carbonate de sodium absolument exempt de toute trace de fer, ainsi que le montre la figure 26, Pl. VI, donnant les spectres d'étincelle ultra-violets de deux carbonates de sodium, en coïncidence avec le spectre du fer, dont les raies ultimes présentes dans les carbonates sont marquées d'un point. Le spectre du milieu où elles sont les plus faibles est celui d'un carbonate que je devais à l'obligeance de M. P. Lebeau qui, à la suite d'une purification par cristallisations répétées, estimait ne plus devoir contenir que des traces de fer de l'ordre du millionième. Ce cliché a été obtenu au spectrographe à un prisme en quartz.

Spectres d'étincelle condensée avec self-induction.

Nous devons à MM. Schuster et Hemsalech [16] et à ce dernier surtout [17], de remarquables recherches sur la constitution de l'étincelle électrique et spécialement sur l'étincelle condensée rendue oscillante sous l'action de la self-induction, c'est-à-dire en

(1) Cette dernière dans le halo de Na λ 4669, très élargie.

intercalant une ou plusieurs bobines de self-induction (voir *fig.* 3) dans le circuit secondaire, entre le condensateur et l'étincelle étudiée. M. Hemsalech a montré qu'avec des selfs croissantes le spectre de lignes de l'air disparaît d'abord complètement, puis les spectres des métaux se modifient par la disparition des raies dites « de hautes températures » ou raies spéciales à l'étincelle. Les raies dites « de basses températures » ou raies communes à l'arc ou à l'étincelle sont seules à persister et même à augmenter d'éclat. En appliquant cette méthode aux spectres de dissociation [18] dans l'analyse spectrale directe ou dans celle des sels fondus, où les effets de simplification spectrale sont les mêmes, j'ai fait usage de faibles self-inductions croissantes qui permettent d'éliminer d'abord les raies de l'air, puis successivement celles de plusieurs métalloïdes qui disparaissent pour des valeurs de self-inductions encore trop faibles pour modifier sensiblement les spectres des métaux. Avec de plus fortes self-inductions les spectres obtenus sont presque identiques à ceux de l'arc, mais sans les impuretés apportées par les charbons de celui-ci. Ce sont les spectres des métalloïdes : Br, Cl, I, N, O, S, Se qui, ne donnant pas de spectres d'arc, disparaissent sous l'effet de la self-induction.

L'emploi de celle-ci permet donc une séparation spectrale de certains éléments et une simplification progressive des spectres métalliques certainement avantageuse dans les recherches chimiques. Nous avons donné plus haut (p. 1701) quelques indications sur les grandeurs des bobines de self-inductions employées. Parmi les figures de spectres que nous présentons ici, la figure 18, Pl. V permet de comparer, pour le plomb et pour l'étain, le spectre de self-induction à ceux des autres sources lumineuses, la self employée étant de 0,009 henry pour 0.0232 microfarad avec les deux métaux.

Spectres d'étincelles des liquides.

M. Lecoq de Boisbaudran faisait éclater l'étincelle de la bobine, *sans condensateur* dans le circuit secondaire, à la surface du liquide contenu dans un petit tube de verre court, ouvert, de contenance double ou triple de celle d'un dé à coudre, et traversé à la partie inférieure par un fil de platine reliant la solution au pôle négatif de la bobine. L'étincelle éclatait entre la surface du liquide et un fil de platine plus gros qui forme l'électrode positive. Dans l'atlas du premier ouvrage de M. de Boisbaudran [19], il a donné les dessins des spectres observés par lui au spectroscope pour les solutions des métaux suivants : K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Cr,

Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Bi, Sb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt, Pd... et dans la première partie, qui lui est personnelle, de notre récent ouvrage [4] les dessins des spectres de solutions de Ba, Sr, Ca, AzH^3, Sa, Ga, Yb. (1)

M. Eug. Demarçay [20] a photographié entre λ5200 et λ3500, c'est-à-dire entre le vert et la fin de l'ultraviolet transmissible à travers un prisme de verre, les spectres de lignes de solutions acides de chlorures ou de fluorures métalliques divers. Il faisait usage d'une bobine spéciale à gros fil primaire où circulait un fort courant inducteur. L'étincelle induite ainsi dans le circuit secondaire *dépourvu de condensateur* électrostatique, était courte et chaude. On la faisait jaillir entre un gros fil de platine et une petite mèche de fil fin de même métal, plongeant dans le liquide à étudier contenu dans une cuiller de platine. Cette mèche ne dépassait pas le liquide de plus d'un millimètre, et le liquide en imbibait le sommet par capillarité. Ce procédé donne, dans la région étudiée, de beaux spectres des métaux voisins de ceux de l'arc, avec une sensibilité souvent très grande : mais comme la méthode de M. de Boisbaudran, il présente l'inconvénient, commun à toutes les étincelles non condensées, de présenter un grand développement des bandes de l'azote et de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet. Nous donnons ici un exemple de ces bandes avec le spectre de l'acide phosphorique (*fig.* 15, Pl. II).

M. Hartley a recherché [21] quelles sont les raies les plus persistantes des éléments dans les spectres d'étincelles des solutions à dilutions croissantes des sels métalliques, spécialement des chlorures. Il se servait d'électrodes de graphite. MM. Pollok et Leonard [22] ont repris cette étude des solutions dans de meilleures conditions de pureté des produits, avec des étincelles faiblement condensées et des électrodes en or. Pour l'étude des spectres des liquides, MM. Delachanal et Mermet avaient préconisé un tube clos où la production rapide de vapeurs et la projection de gouttelettes du liquide conducteur forcent bientôt à interrompre l'expérience. Sir William Crookes, pour l'étude du spectre du radium [23] et afin de ne rien perdre, par projection, de la solution du nitrate de ce métal, faisait usage d'un tube à peu près semblable à un ballon à point d'ébullition, et dont le fond était traversé par un fil de platine soudé, destiné à amener le pôle négatif dans le liquide. A hauteur d'éclatement de l'étincelle à la surface de celui-ci, était pratiquée dans la paroi du tube une petite

(1) Sans compter de nombreux dessins de spectres d'absorption ou de fluorescence au vide qui ne se rapportent pas aux sujets traités dans cette conférence.

ouverture allongée formant entrée d'air, et permettant au faisceau lumineux émis de sortir sans subir l'absorption du verre. L'électrode inférieure était coiffée d'un petit tube en platine, la dépassant de 3 millimètres, s'élevant à la hauteur de la fenêtre et amenant par capillarité (1) la solution qui alimente l'étincelle. L'électrode supérieure était formée d'un fil de platine descendant à travers le bouchon de verre fermant l'ouverture du haut du tube. Le tube abducteur latéral était coudé et amenait dans l'eau conte-

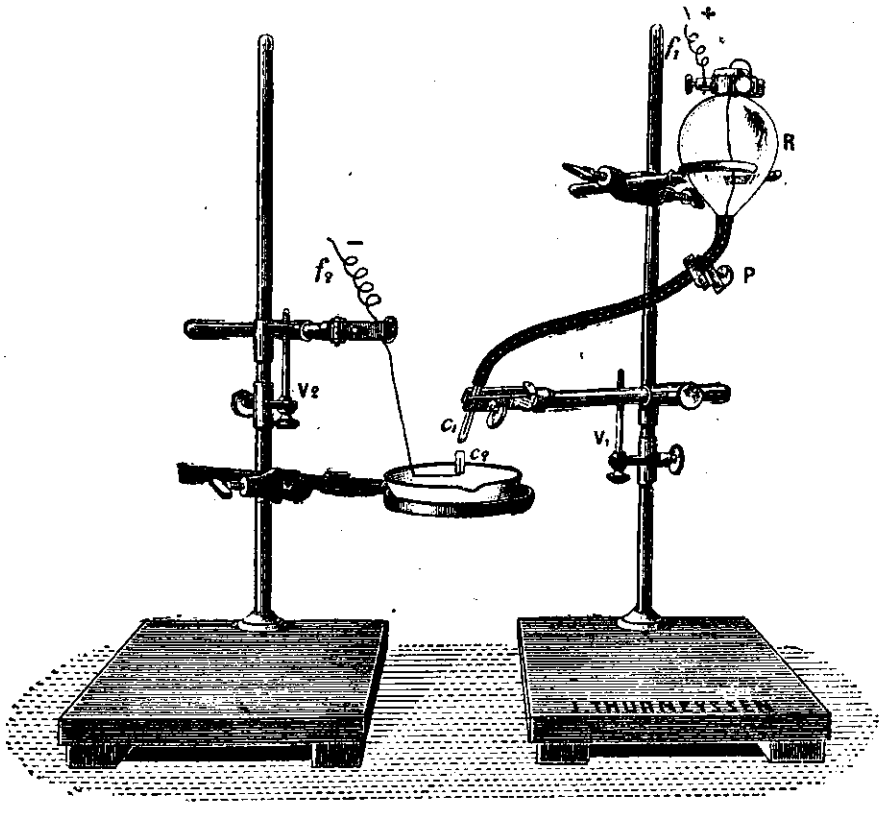


Fig. 6. — Appareil à étincelles entre gouttes de solutions. Récipient quelconque.

nue dans un petit ballon condenseur les vapeurs et les gouttelettes qu'y entraînait par appel d'air une trompe ou un aspirateur.

Tous ces appareils donnent, plus ou moins fortement, les raies des électrodes et parfois du verre (1). Pour les éliminer avec certitude j'ai eu recours [24] à un dispositif représenté ici (*fig.* 6 et 7) sous deux formes différentes, où l'étincelle éclate entre *deux gouttes* de la solution, amenées l'une au-dessus de l'autre aux

(1) Dans leur tube clos, MM. Delachanal et Mermet avaient les premiers eu l'idée d'employer un petit tube capillaire en verre pour faire monter le liquide autour de l'électrode inférieure.

extrémités de deux tubes capillaires C_1, C_2 en *silice fondue*.

Le capillaire supérieur C_1 incliné, est alimenté par le réservoir R dont l'écoulement est réglé par la pince P sur un caoutchouc. Le pôle positif de la bobine est relié au fil de platine fin f_1, f_2 qui traverse le réservoir et le capillaire, et se termine seulement à 5 millimètres de l'extrémité de celui-ci, où l'on évite ainsi la formation d'un chapelet de bulles et de gouttes. L'électrode inférieure rendue négative plonge dans le liquide. Elle est coiffée d'un très

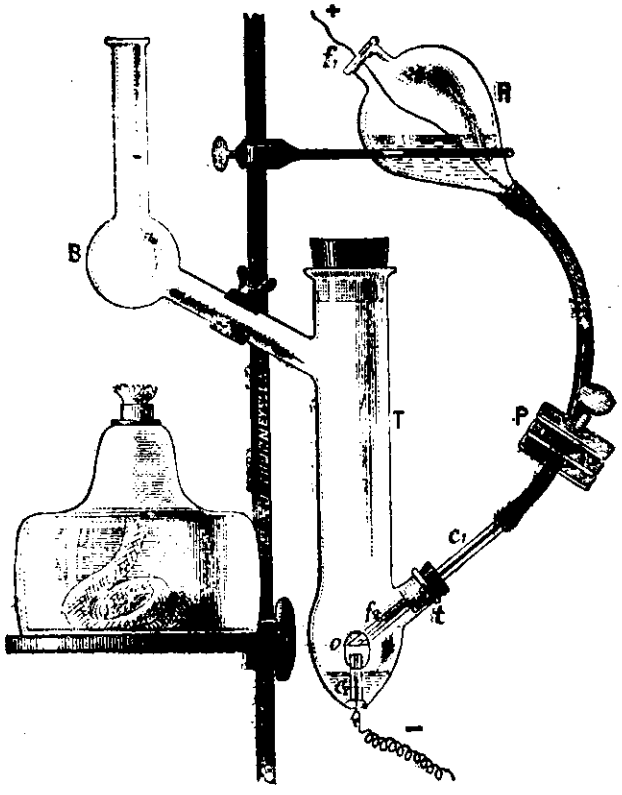


Fig. 7. — Appareil à étincelles entre gouttes de solutions. Tube spécial.

court tube capillaire de silice qui la dépasse, ainsi que la surface du liquide, d'environ 5 millimètres. Ce système des deux tubes et du réservoir peut être placé sur un récipient quelconque, capsule de porcelaine ou de verre, ou même cuiller de platine. Il est commode de disposer sur un support séparé, comme sur la figure 6, la partie du système rattachée à chacun des pôles respectifs. Le réglage est facilité, surtout si les pinces isolantes qui commandent les tubes capillaires peuvent être déplacées verticalement au moyen des vis de rappel v_1 et v_2. Si l'on cherche surtout à éviter les projections, il est nécessaire d'enfermer le système dans un tube en verre T (*fig.* 7), à fenêtre O comme celui de Crookes,

mais où les vapeurs sont simplement évacuées au moyen d'un appel d'air par échauffement de la boule B. Les spectres, ainsi obtenus entre gouttes de liquides, sont très purs et exempts de raies du platine ou de la silice des tubes capillaires. Ces étincelles peu lumineuses sont un peu colorées en rougeâtre par la raie H_2 de l'hydrogène toujours très vive dans les spectres des solutions. Lorsqu'il n'y a pas d'inconvénient à ajouter une goutte d'une solution d'un sel de sodium, la forte coloration jaune apportée par celui-ci facilite la mise au point précise de la projection de l'image de l'étincelle sur la fente du spectrographe. Nous présentons ici deux spectres obtenus avec ce dispositif d'étincelles entre gouttes. La fig. 15, Pl. II donne les spectres de l'étincelle éclatant entre deux gouttes d'une solution à 20 0/0 d'acide phosphorique. Spectre supérieur : étincelle de la bobine à trembleur avec une très faible condensation de 0.00004 microfarad sans self-induction. Spectre inférieur : mêmes conditions, mais après avoir supprimé du circuit toute condensation.

On voit ainsi à quel point une condensation insuffisante ou nulle favorise le développement des spectres de bandes, et surtout celui de l'azote dont les arêtes tournées vers le rouge sont marquées N. Temps de pose pour les deux spectres : 2 minutes ; spectrographe à optique en quartz. Les deux doublets caractéristiques du phosphore sont bien les mêmes qu'avec l'apatite (*fig.* 14, Pl. II) La suppression de toute condensation les laisse subsister faiblement à l'état d'arêtes de bandes dans le spectre inférieur. La figure 16 de la Pl. II est composée de quatre spectres : en haut et en bas ceux du cobalt et du nickel, étincelle condensée (C = 0.011 microfarad), au milieu, spectres de solutions de nitrates à 5 0/0 de métal, nitrate de cobalt en coïncidence avec spectre du cobalt, et nitrate de nickel en coïncidence avec le spectre du nickel. On voit ainsi la continuation, pour chaque paire de spectres (1-2 et 3-4), des raies caractéristiques du métal dans la solution de son sel. Les deux spectres des solutions 2 et 3, sont produits par une étincelle moins condensée (C = 0,005 microfarad) ; ils présentent tous deux comme les spectres de la figure 15, Pl. II la forte bande α la plus caractéristique de la vapeur d'eau, dégradée vers le rouge et dont les arêtes $\lambda\lambda$ 3089.4 ; 3067.4 ; 3063.8 sont tournées vers la partie la plus réfrangible du spectre. Une seconde bande β de la vapeur d'eau, de même orientation et dont l'arête principale est à λ 2810.8 apparaît pour une pose plus prolongée et avec une plus faible condensation. Les quatre spectres de la figure 16, Pl. II, proviennent du spectrographe à optique en quartz, avec des temps de pose de

1 minute pour les métaux 1 et 4, et de 10 minutes pour les solutions de nitrates de ceux-ci, 2 et 3.

Les raies de plus grande sensibilité ou ultimes du magnésium accompagnent toujours le nickel et le cobalt, je les ai marquées par trois points.

Spectres de flamme oxyacétylénique.

Bien que ne se présentant pas avec un caractère de généralité applicable à la recherche de tous les éléments, comme les méthodes précédentes, les spectres de flammes très chaudes peuvent cependant fournir des indications analytiques précieuses bien que limitées.

Sir W. N. Hartley et ses collaborateurs [25] avaient fait usage du chalumeau oxhydrique, puis oxygène-gaz d'éclairage, pour effectuer d'importantes et fécondes recherches. La comparaison des spectres obtenus en employant à des essais identiques, successivement le gaz d'éclairage et l'acétylène, m'a montré le grand avantage de l'emploi de l'acétylène par l'intensité et la sensibilité des raies obtenues. J'ai donc préféré [26] recourir au chalumeau oxyacétylénique, couramment employé maintenant dans l'industrie avec le dispositif figuré ici (*fig.* 8).

L'acétylène sous pression, dissous dans l'acétone, et l'oxygène comprimé arrivent par deux tubulures différentes après avoir traversé chacun son manomètre détendeur qui le laisse sortir à une pression inférieure à une demi-atmosphère. L'acétylène traverse un cylindre rempli de terre poreuse destiné à arrêter les retours de flamme, les deux gaz se mélangeant seulement près de l'orifice de la buse B dont l'ouverture est d'un millimètre de diamètre.

La température obtenue dans cette flamme qui fond tous les métaux, sauf le tungstène, paraît à peine inférieure à 3000°. Les substances à y volatiliser, minéraux porphyrisés, ou précipités, y sont introduits, comme le faisait Hartley, dans une petite cartouche de papier à filtre, autant que possible exempt de cendres, et présentée à l'extrémité du dard bleuâtre du chalumeau.

La durée de production du spectre est prolongée, chose importante en spectrographie, si la substance à volatiliser est légèrement humectée d'eau distillée; celle-ci doit être très pure afin de ne pas amener les raies sensibles des métaux alcalins et alcalino-terreux. La combustion du papier de la cartouche fournit d'ailleurs la raie λ 4227 du calcium, mais faiblement. Les flammes de tous les chalumeaux donnent au spectrographe, dans l'ultra-violet, les

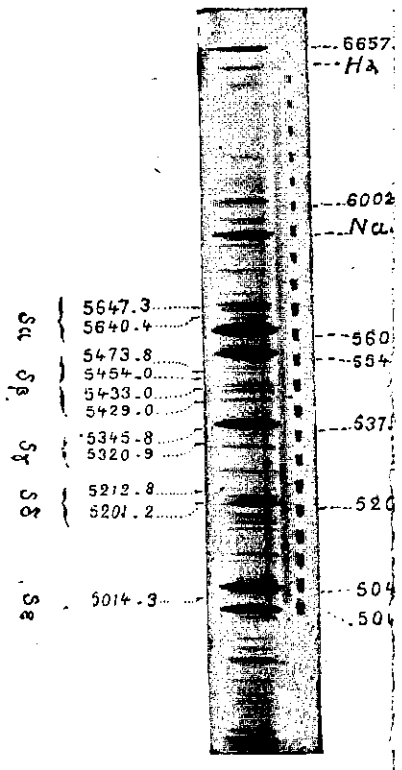


Figure 9.

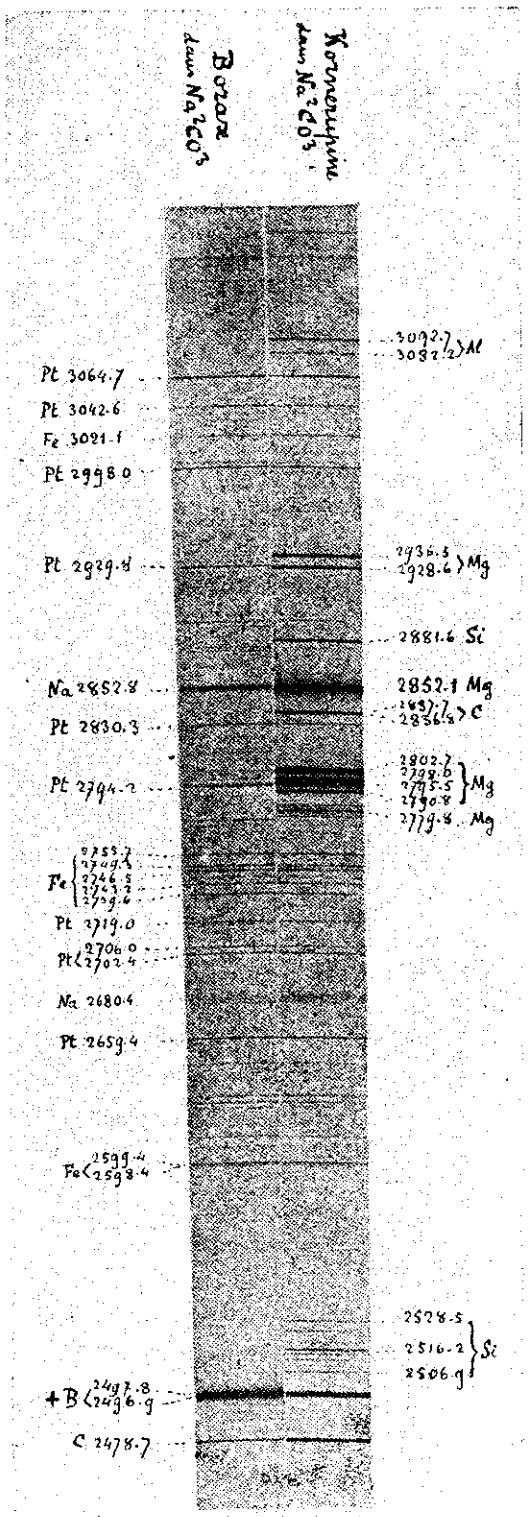


Figure 24.

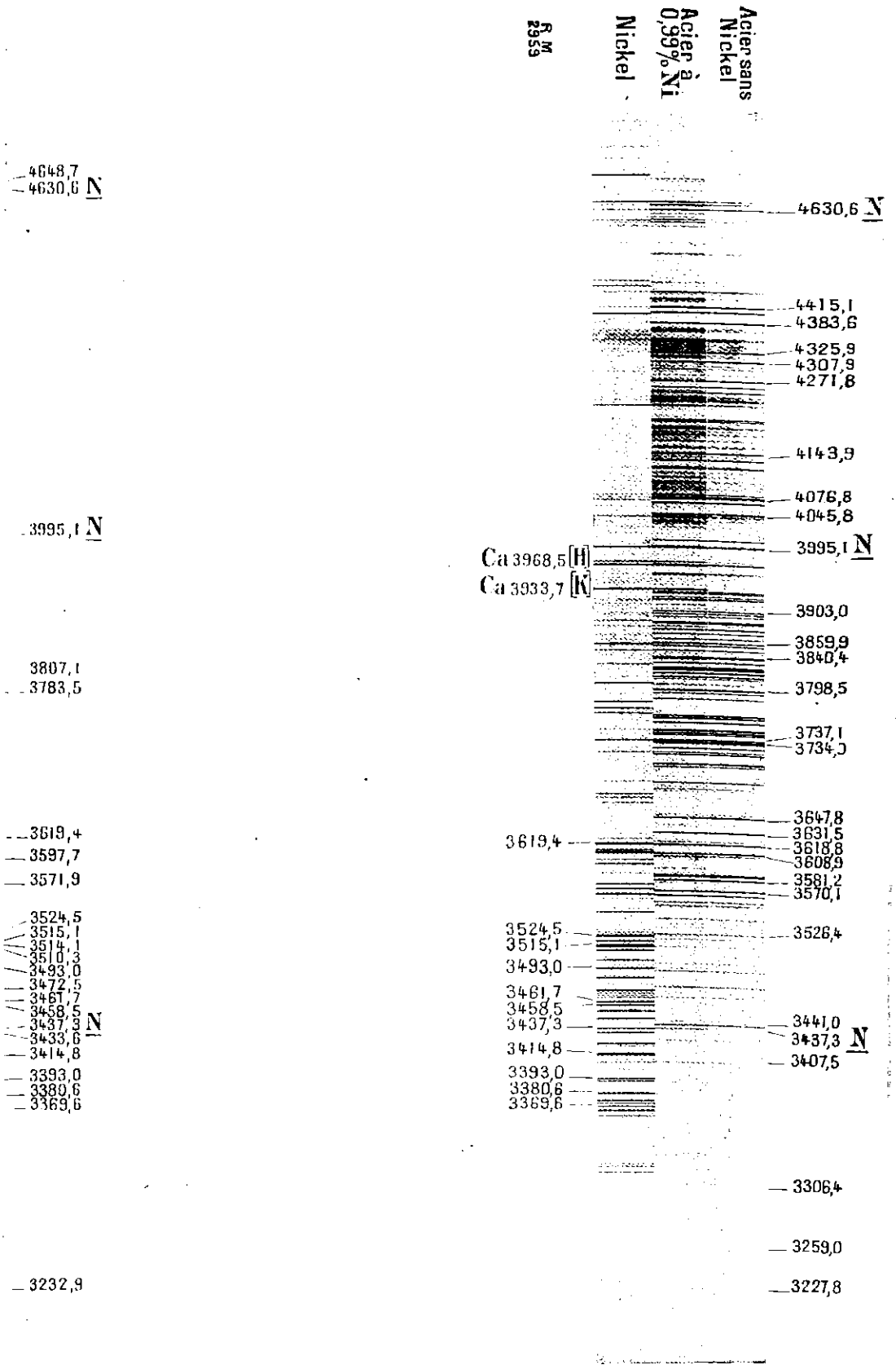

Acier sans Nickel
Acier à 0,99% Ni
Nickel
R M 2959
4648,7
4630,6 N
3995,1 N
3807,1
3783,5
3619,4
3597,7
3571,9
3524,5
3515,1
3514,1
3510,3
3493,0
3472,5
3461,7
3458,5
3437,3 N
3433,6
3414,8
3393,0
3380,6
3369,6
3232,9
4630,6 N
4415,1
4383,6
4325,9
4307,9
4271,8
4143,9
4076,8
4045,8
Ca 3968,5 [H]
Ca 3933,7 [K]
3995,1 N
3903,0
3859,9
3840,4
3798,5
3737,1
3734,0
3647,8
3631,5
3618,8
3608,9
3581,2
3570,1
3619,4
3526,4
3524,5
3515,1
3493,0
3461,7
3458,5
3437,3
3441,0
3437,3 N
3414,8
3407,5
3393,0
3380,6
3369,6
3306,4
3259,0
3227,8

Figure 21.

bandes de la vapeur d'eau α et β, comme les spectres des liquides (voir p. 1715), et parfois pour des poses prolongées, deux autres bandes H^2O plus faibles dont les arêtes sont $\lambda\lambda$ γ2607.6 ; δ2448.6.

La région des spectres de flamme pratiquement la plus utilisable pour les recherches analytiques est celle qui précède la bande α.

Celle-ci, avant de se dégrader complètement, est déjà assez affaiblie vers λ 3200 pour permettre l'enregistrement facile des raies de plus grandes longueurs d'ondes. Le spectrographe à 2 prismes en crown uviol, figure 8, L_1, F_1, O_1, P_1, O_1, décrit p. 5 paraît

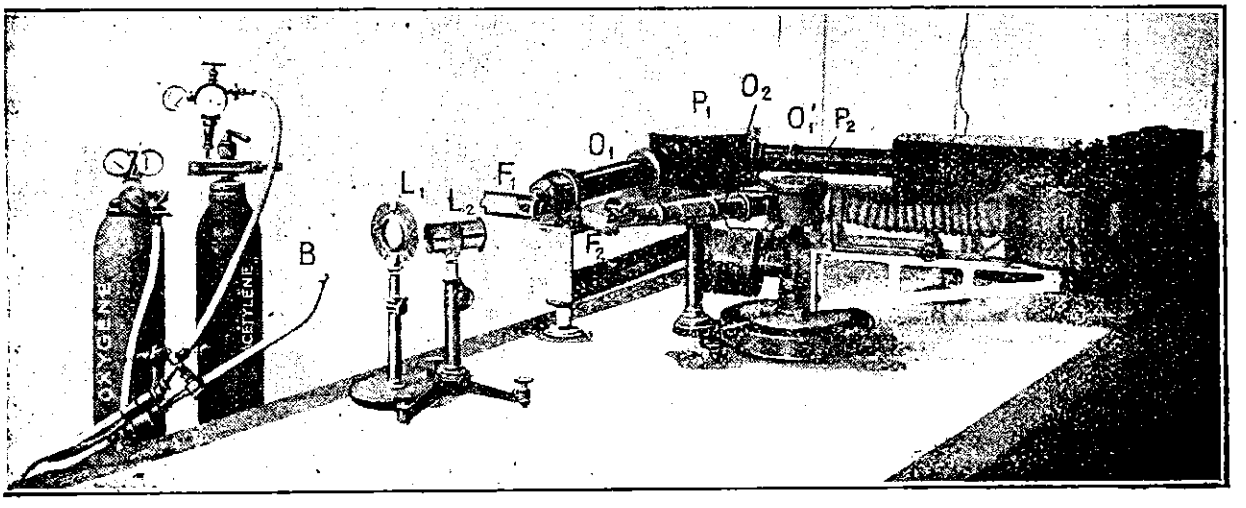


Fig. 8. — Dispositif pour obtenir des spectrogrammes de flamme oxyacétylénique, dans les diverses régions du spectre.

donc être l'instrument indiqué pour les recherches chimiques avec les spectres des chalumeaux.

Ce procédé est particulièrement sensible pour les métaux suivants (1) :

Les alcalins et les alcalinoterreux, le cuivre, l'argent, l'or, le gallium, l'iridium, le thallium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, l'étain, le plomb.

Le magnésium, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, donnent une ou deux raies, mais dans des conditions moins régulièrement satisfaisantes que les métaux précédents.

Le propre de ces spectres de flammes à haute température est de fournir, pour beaucoup d'éléments, simultanément, quelques

(1) Nous devons à MM. G. A. Hemsalech et C. de Watteville d'intéressantes études sur les spectres de flamme oxyacétylénique du calcium (*C. R.*, 13 et 27 décembre 1909) et du fer (*C. R.*, 17 février 1910).

raies très sensibles, et des systèmes de bandes assez développés qui viennent compliquer le spectre ainsi que l'a montré Hartley [27] pour la flamme des convertisseurs Bessemer.

Nos études avaient porté principalement sur des minéraux de Madagascar, examinés sur la demande de M. Alfred Lacroix [28]. La plupart des microclines ont montré, non seulement du rubidium, mais aussi du cæsium, du gallium et du fer. Des héryls ont révélé du cæsium et du gallium. Les micas biotite, lépidolite, zinnwaldite montrent aussi les raies de tous les alcalis rares, ainsi que du gallium et du thallium, tandis que les muscovites de la même région ne révèlent ni cæsium ni lithium. Comme exemple à présenter ici nous donnons figure 17, Pl. V, le spectre du chalumeau oxyacétylénique du lépidolite, où l'on trouve réunies les raies caractéristiques de tous les alcalis, de l'aluminium, du fer et du manganèse, sur un cliché obtenu au spectrographe à 2 prismes en crown uviol, avec une plaque panchromatique Lumière *chroma V. R.*

Parmi les observations faites avec des minéraux d'autres provenances, je citerai les raies caractéristiques du nickel et du manganèse dans divers fers chromés, les raies de grande sensibilité du chrome dans les topazes, du cuivre dans l'orthose dite : pierre de lune, de Ceylan, etc...

Il serait inutile de rechercher par les spectres de flammes très chaudes des chalumeaux, où ils ne donnent pas de lignes, un nombre important d'éléments : d'abord tous les métalloïdes, puis les métaux du groupe des terres rares, le titane, le zirconium, le thorium, le vanadium, le colombium, le tantale, le molybdène, l'uranium...

III. — Les raies ultimes (1).

Plus de 120.000 raies ont été déjà mesurées entre λ 7000 dans le rouge, ce qui correspond à une moyenne de 24 lignes par écartement de deux unités d'Angström. Il y a, par exemple, environ 4700 raies du fer. L'usage de l'analyse spectrale pour les recherches chimiques deviendrait irréalisable s'il fallait s'astreindre à mesurer toutes ces raies. J'ai cherché à déterminer celles qui présentaient réellement un intérêt analytique et même de reconnaître les caractères permettant de les désigner à l'avance. C'est ainsi que j'ai été conduit, en me basant sur le principe de la disparition succes-

(1) Voir réf. [4], chapitre spécial.

sive des raies, à étudier la sensibilité relative de celles-ci, dans les spectres de dissociation.

J'ai désigné par le terme de *raies ultimes* celles qui disparaissent les dernières, et qu'il y aura lieu de rechercher pour déceler un corps à l'état de traces, parce qu'elles offrent le maximum de sensibilité.

Sir Norman Lockyer [29] avait déjà observé que les lignes les plus longues du composant le moins abondant restent encore visibles après que les raies les plus courtes ont disparu. La longueur relative des raies étant assez incertaine je n'ai pas eu recours à ce caractère.

Pour un même élément, j'ai comparé les spectres fournis par des teneurs de plus en plus faibles (voir, par exemple, pour l'argent dans le plomb, *fig.* 11, Pl. I) et par des conditions thermiques ou électriques très différentes (voir *fig.* 18, Pl. V n° 1 pour le plomb, et n° 2 pour l'étain). J'ai constaté ainsi que les raies ultimes des spectres de dissociation par l'étincelle condensée possèdent les propriétés suivantes [30] (*C. R.*, 21 mai 1907) :

1° Elles ne sont pas nécessairement les plus brillantes, les plus intenses, du spectre de l'élément auquel elles appartiennent;

2° Elles résistent à l'intercalation d'une forte self-induction dans le circuit de décharge du condensateur électrostatique;

3° Elles sont présentes dans le spectre de l'arc;

4° Lorsque le spectre d'un élément fournit des raies spontanément renversables, les raies ultimes figurent parmi celles-ci;

5° Elles sont présentes dans les spectres de flammes très chaudes: chalumeau oxhydrique ou oxyacétylénique, ou dans le spectre de l'enveloppe du cône bleu du bec Bunsen tel qu'il a été isolé spectrographiquement par M. C. de Watteville [31];

6° Elles trouvent leur place dans les séries spectrales, où les longueurs d'ondes peuvent être calculées à l'avance (1) par les formules de Rydberg, de Kayser et Runge, de Ritz... Les raies ultimes y sont les premiers termes des séries principales.

La figure 18, Pl. V permet de vérifier, pour le plomb et pour l'étain, les conditions 1, 2, 3, 5 que nous venons d'énoncer.

Les raies ultimes peuvent être considérées comme celles qui persisteraient pour un abaissement de température, ou une diminution d'énergie électrique de la source lumineuse. Cette indi-

(1) La question des séries n'a pu être abordée ici, car elle eut entraîné des développements trop étendus. Nous ne pouvons que renvoyer à notre ouvrage [4], aux Comptes rendus [30], aux travaux de A. Fowler [32], ou à un bon résumé de la question par F. Croze [33].

cation générale est parfois en défaut pour les régions les moins chaudes des flammes où souvent les raies les plus sensibles des températures plus élevées ne sont plus représentées. L'exemple typique nous en est fourni par les raies ultimes des métaux alcalino-terreux : prenons le calcium dont les raies [G'] 4227 ; [H] 3969 ; [K] 3934, sont d'une extrême sensibilité dans l'étincelle condensée, [K] étant la dernière à disparaître ; au contraire dans les chalumeaux c'est [G'] qui est devenue la plus sensible, tandis que [H] et [K] sont très difficiles à y obtenir, surtout avec le chalumeau oxygène-gaz d'éclairage. Les raies homologues du strontium et du baryum se comportent de même. On trouvera ailleurs la discussion de cette question, dans notre ouvrage [4] et dans un mémoire spécial [30]. Nous en avons tiré les conclusions suivantes :

I. Si dans des sources de températures différentes, les raies d'un élément ne conservent pas la même sensibilité, les raies ultimes seront, en tout cas, comprises parmi un très petit nombre de lignes, déjà de grande sensibilité avec l'étincelle condensée.

II. Les raies de sensibilité maximum seront d'autant moins réfrangibles que la température (ou l'énergie) de la source sera moins élevée.

Inversement donc, pour une source de plus haute température la sensibilité maximum sera reportée plus loin dans l'ultra-violet sur une raie de plus courte longueur d'onde.

D'ailleurs, pour une très grande partie des éléments usuels, les métaux alcalins, le gallium, l'indium, le thallium, le cuivre, l'argent, le plomb, etc., les raies ultimes restent les mêmes dans toutes les sources considérées, que nous classons ainsi selon les températures décroissantes : étincelle condensée sans self-induction (la plus chaude), avec self-induction, étincelle non condensée, arc électrique, chalumeau oxyacétylénique, chalumeau oxygène-gaz de l'éclairage.

Les considérations qui précèdent nous font prévoir une répartition possible des spectres des métalloïdes, au point de vue de leurs raies ultimes en deux groupes :

I. Métalloïdes donnant des spectres d'arc et susceptibles de présenter, dans l'étincelle condensée, des raies ultimes peu nombreuses : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore.

II. Métalloïdes ne donnant pas de spectres d'arc, et dont le spectre d'étincelle disparait rapidement avec la diminution de leur teneur dans un composé, les raies les plus fortes persistant à peine

plus que les autres : fluor, chlore, brome, iode, oxygène, soufre, sélénium, azote.

C'est ce que l'expérience vérifie. Les raies ultimes des métalloïdes du premier groupe sont, de plus, situées dans la partie la plus réfrangible de l'ultra-violet (voir p. 1695) et arrêtées par le verre.

Voici (p. 1722 et suiv.) un tableau d'ensemble des raies ultimes et de grande sensibilité qu'il m'a déjà été possible de déterminer. Les longueurs d'ondes y sont exprimées en unités d'Angström internationales; elles diffèrent donc, en moins, d'environ un dixième d'Angström, de celles du tableau similaire des pages 294-295 de notre ouvrage [4] et des longueurs d'ondes marquées sur la plupart des planches spectrales que nous donnons ici. Elles sont mises à jour pour nos travaux de 1923. Les raies ultimes sont désignées par les symboles u_1, u_2, u_3 indiquant leur ordre de persistance, u_1 étant la dernière à disparaître. Les raies les plus sensibles sont imprimées en caractères gras. Un certain nombre de raies de la région visible, principalement celles dont les longueurs d'ondes sont inférieures à λ 4800 (limite de sensibilité des plaques ordinaires du commerce pour des raies d'intensité moyenne) ont été placées dans la colonne « spectrographe crown uviol », parce que c'est avec cet appareil que leur sensibilité photographique a été déterminée. Mais ces raies bleues, indigo ou violettes peuvent être aussi d'une très grande sensibilité pour l'œil, au spectroscope, par exemple les raies des éléments suivants : baryum, cœsium, calcium, chrome, fer, gallium, indium, plomb, rubidium, strontium, zinc.

Les raies ultimes des *terres rares* avaient été recherchées principalement dans les silicates ou les niobates naturels, par la méthode des sels fondus et, en général, avec le carbonate de sodium. Pour les oxydes précipités et les terres rares il parait plus avantageux de recourir, comme fondant, à un mélange de carbonate et de borate de sodium, soit en parties égales, soit de deux parties de borate pour trois parties de carbonate.

Marche d'une analyse par les raies ultimes. — Il est préférable de faire usage d'un spectre de référence, alliage plomb-cadmium, ou fer, ou nickel, ou cuivre, en y prenant certaines raies pour repères fixes qu'on fera coïncider toujours avec des divisions choisies de l'appareil de mesures (voir *fig.* 2 et p. 1699). On peut aussi recourir à des raies d'impuretés toujours présentes, comme les raies du calcium, ou à des raies de l'air, ou à des raies du platine lorsqu'on a un spectre obtenu en présence de ce métal

Raies de grande sensibilité et raies ultimes des éléments, DANS LES SPECTRES DE DISSOCIATION.

		A l'observation oculaire	*Par la photographie*	
			Spectrographe *crown uviol*	Spectrographe *quartz*
Aluminium		6245,1 ; 6233,8	**3961,5**$_{u_1}$; **3944,0**$_u$	3092,7 ; 3082,2
Antimoine			3267,5 ; 3232,5	**2598,1**$_u$; **2528,5**$_u$; 2311,5
Argent		5465,5 ; 5209,1	**3383,0**$_{u_2}$; **3280,7**$_{u_1}$	2437,7
Argon	[1]			
Arsenic				2860,5 ; **2780,2**$_u$; 2745,0 ; **2349,8**$_u$; 2288,1
Azote	[2]			
Baryum		5535,5	**4934,1**$_{u_2}$; **4554,0**$_{u_1}$; 3891,8	2335,3
Bismuth		4722,5		**3067,7**$_{u_1}$; 2989,0 ; 2938,3 ; **2898,0**$_{u_2}$; 2780,5
Bore			3451,2	**2497,7**$_u$; **2496,8**$_u$
Brome	[2]			
Cadmium		6438,5 ; 5085,8 ; 4800,0 ; 4678,2	3610,5 ; 3261,1	2748,6 ; **2288,0**$_{u_2}$; **2265,0**$_{u_1}$; 2144,4
Cæsium			**4593,2**$_u$; **4555,3**$_u$	
Calcium			**4226,7**$_{u_3}$; **3968,5**$_{u_2}$; **3933,7**$_{u_1}$	3179,8 ; 3158,9
Carbone			4266,9	**2478,6**$_u$; 2296,9
Celtium	[3]			2685,2
Cérium	[4]		4186,6 ; **4040,8**$_u$; **4012,4**$_u$	
Chlore	[2]			
Chrome		5208,4 ; 5206,1 ; 5204,5	4289,7 ; 4274,8 ; **4254,3**$_u$; **3605,3**$_u$; **3593,5**$_u$; 3578,7	

Cobalt		5353,5; 5342,7; 5266,5	3474,0; **3453,5**$_u$; **3405,1**$_u$; 3395,4	**2388,9**$_{u_1}$; **2378,6**; 2363,8; 2311,6; 2307,9; 2286,2
Colombium			4101,0; **4079,7**$_u$; **4059,0**$_u$; 3358,4	
Cuivre		5218,2; 5153,3; 5105,6	**3274,0**$_{u_2}$; **3247,5**$_{u_1}$	
Dysprosium	[1]			
Erbium	[4]		3906,3; 3692,7; 3499,1	
Etain		4524,7	3801,0; 3330,6; **3262,3**$_u$; 3175,0	**2863,3**$_u$; 2840,0; 2706,5
Europium	[4]		**4205,1**; **4129,8**	
Fer		4404,8; 4383,6	4045,8; 3820,4; 3737,1; 3734,9; 3570,2; 3565,4	**2755,7**$_u$; **2749,3**$_u$; **2739,6**$_{u_2}$; **2395,6**$_{u_2}$; **2382,0**$_{u_1}$
Fluor	[2]			
Gadolinium	[1]			
Gallium			**4172,1**$_{u_1}$; 4033,0	
Germanium			**3269,5**$_{u_2}$	**3039,1**$_{u_1}$; 3651,6; 2651,1
Glucinium			3321,4; 3321,1	**3131,1**$_{u_1}$; **3130,4**$_u$
Hélium	[1]			
Holmium	[1]			
Hydrogène		**6562,8**$_u$		
Indium			**4511,4**$_{u_1}$; **4101,8**$_{u_2}$	
Iode	[2]			
Iridium	[4]		**3513,7**$_u$; 3437,1; **3220,8**$_u$	
Krypton	[1]			
Lanthane	[4]		4333,8; 4086,7; 3995,8 (1); 3988,5; **3949,1**$_u$	

[1] Non étudiés par l'auteur. [2] Ne donnant ni raies ultimes ni raies de grande sensibilité. [3] En cours d'étude; résultats provisoires.
[4] Etudiés seulement au crown uviol; résultats provisoires (1) Masquée par 3995,2 de l'air.

Raies de grande sensibilité et raies ultimes des éléments, DANS LES SPECTRES DE DISSOCIATION (*suite*).

		A l'observation oculaire	*Par la photographie*	
			Spectographe *crown uviol*	Spectrographe *quartz*
Lithium		**6707,9**$_u$	**4602,2**$_u$; 3232,7	
Lutécium	[5]			2963,3; **2911,4**$_{u_1}$; 2900,3; 2894,9
Magnésium		5183,6; 5172,7; 5167,3	3838,3; 3832,3	**2852,1**$_{u_1}$ (1); **2802,7**$_{u_2}$; **2795,5**$_{u_3}$
Manganèse		4823,6; 4783,5; 4754,1	4034,5; 4033,1; **4030,8**$_{u_2}$	2605,7; **2593,7**$_u$; **2576,2**$_{u_1}$
Mercure		5460,7; 4358,3		**2967,4**$_{u_2}$; **2536,5**$_u$
Molybdène		5570,5; 5533,2; 5506,5	**3903,0**$_u$ (2); **3864,1**$_u$; **3798,3**$_u$ (2); 3635,2; 3194,0; 3170,3; 3132,6	
Néodyme	[3]		4303,6; 4177,3; 3951,2	
Néon	[1]			
Nickel		5476,9; 5081,1; 4714,4	3619,4, 3524,5; 3515,1; **3414,8**$_u$; 3380,6.	2437,9; **2416,2**$_{u_1}$; **2316,1**$_u$; **2303,0**$_u$
Or		6278,2; 5837,4; 4792,6		2802,2; **2676,0**$_u$; **2428,0**$_u$
Osmium	[1]			
Oxygène	[2]			
Palladium	[4]	5547,0; 5295,6; 5163,8	**3634,7**$_u$; **3609,6**$_u$; 3421,2; **3404,6**$_u$	
Phosphore				2555,0; **2553,3**$_u$; **2535,6**$_u$; 2524,0
Platine	[3]	5475,8; 5390,8; 5301,0; 5227,6.	**3966,4**$_u$; 3923,0; 3268,4	3064,7; 2929,8; 2659,4
Plomb		5608,9; 5005,5	**4057,8**$_{u_1}$ **3683,5**$_{u_2}$; 3639,6	2614,2; 2203,6; 2175,8
Potassium		7699,2; 7665,4; 5801,8; 5782,4.	**4047,2**$_{u_1}$; **4044,2**$_u$; 3447,4; 3446,4	
Praséodyme	[1]			
Radium	[1]		(4825,9; 4682,2; 3814,5) (3)	
Rhodium	[4]		3799,3; 3692,4; 3658,0; 3502,6; **3434,9**$_u$; 3396,9	

Figure 17.

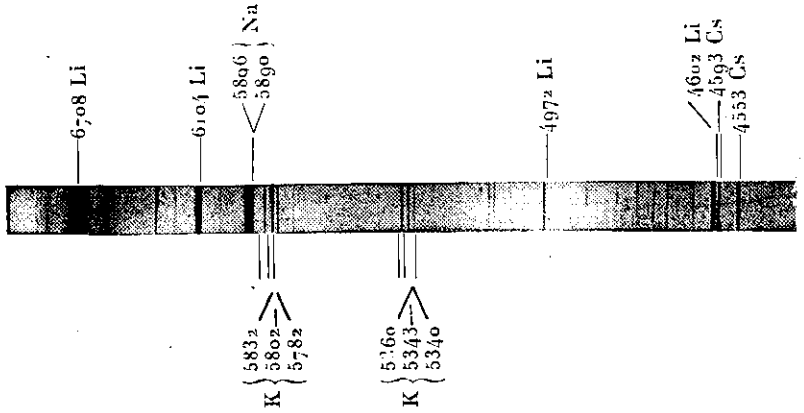


Figure 18.

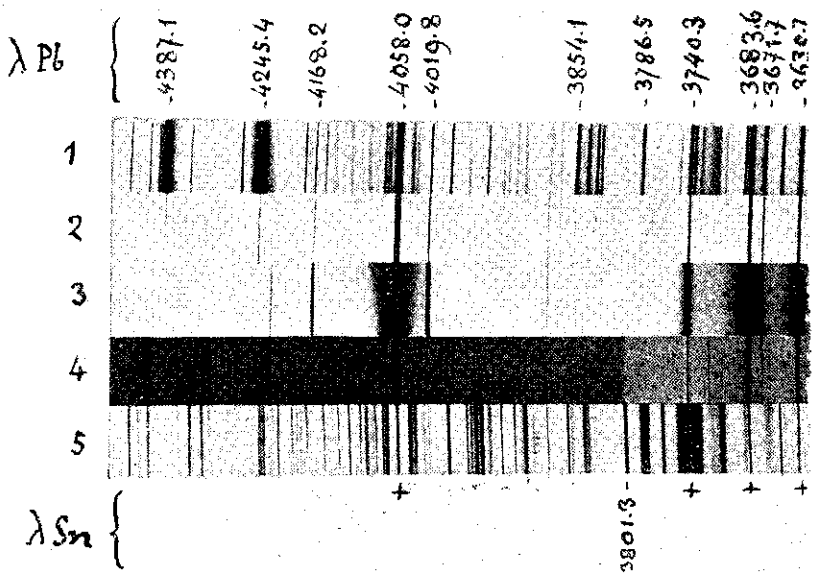


Figure 22.

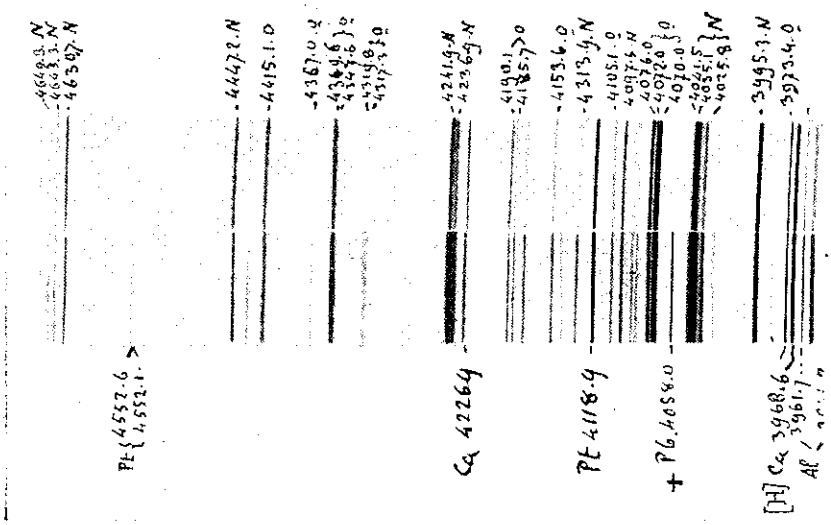


Figure 25.

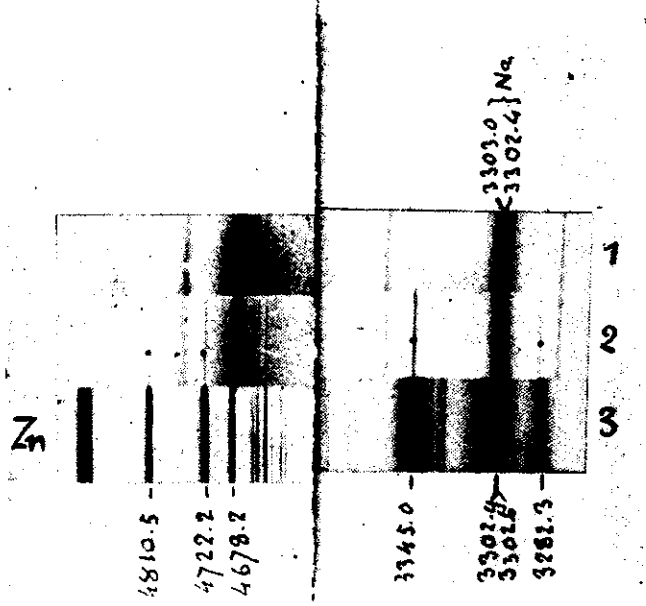
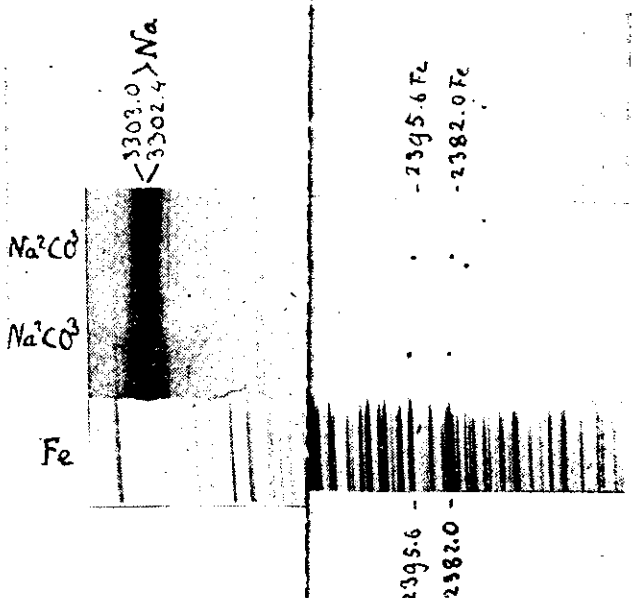


Figure 26.



Rubidium		7997,7; 7800,4	**4215,6$_{u_2}$; 4201,8$_{u_1}$**	
Ruthénium	[4]		**3499,0$_u$**; 3436,7	
Samarium	[1]			
Scandium	[4]		4246,9; 3651,9; **3630,8$_u$; 3613,8$_{u_1}$**	
Sélénium	[2]			
Silicium		6370,9; 6346,8	3905,5	**2881,6$_u$**; 2528,5; **2516,1$_u$**; 2506,9
Sodium		**5895,9$_{u_1}$; 5890,0$_{u_1}$**	**3303$_{u_2}$; 3302,4$_{u_2}$**	2852,8
Soufre	[2]			
Strontium			**4607,3$_u$**; 4305,5; **4215,5$_{u_2}$; 4077,8$_{u_1}$**	
Tantale	[3]	6045,5; 5997,4	3631,9; 3406,9; 3318,8; **3311,2$_u$**	2963,3
Tellure				2769,8; 2530,8; **2385,8$_{u_1}$; 2383,3$_{u_2}$**
Terbium	[1]			
Thallium		**5350,5$_{u_1}$**	**3775,7$_{u_2}$**; 3519,2; 3229,8	2767,9
Thorium	[4]		4019,1; 3601,1; 3539,6	
Thulium	[1]			
Titane		groupe vert (5014,3 à 4981,8)	**3372,8$_u$; 3361,2$_u$; 3349,4$_{u_1}$**	
Tungstène	[3]		**4302,4$_{u_1}$**; **4294,7; 4008,8$_u$**; 3613,8; **3215,6$_u$**	2397,1
Uranium	[2]			
Vanadium	[3]		**4408,5; 4379,2; 3185,4; 3184,0; 3183,4**	3110,7; **3102,3; 3093,1**
Xénon	[1]			
Néo-Ytterbium	[4]		**3988,0$_{u_2}$; 3694,2$_{u_1}$; 3289,4**	
Yttrium	[4]		**3774,3$_{u_2}$; 3710,3$_{u_1}$**; 3633,1; **3600,7$_{u_2}$**; 3242,3	
Zinc		6362,3	**4810,5$_{u_3}$; 4722,2$_{u_2}$**; 4680.1; **3345,0$_{u_1}$**	2138,5
Zirconium		groupe bleu (4815,6 à 4687,8)	**3496,2$_u$**; 3438,2; **3392,0$_{u_1}$**	

[1] Non étudiés par l'auteur. [2] Ne donnant ni raies ultimes ni raies de grande sensibilité. [3] En cours d'étude; résutats provisoires.
[4] Etudiés seulement au crown uviol; résultats provisoires. [5] D'après M. G. Urbain et les essais de l'auteur.
(1) Masquée par Na 2852,8. (2) Masquées par des raies du fer. (3) Runge et Precht.

(sels en fusion par exemple). On a préalablement noté la position sur l'échelle de l'appareil de mesures, de toutes les raies ultimes et de grande sensibilité du tableau précédent, et dressé une table où ces raies sont ordonnées par divisions micrométriques croissantes, avec leurs longueurs d'ondes en regard. On se bornera alors à rechercher à leurs positions successives, ces raies dont un assistant appelle les numéros d'échelle, et note les intensités ou l'absence telles qu'elles lui sont dictées. Le contrôle de la présence possible de tous les éléments qui figurent au tableau dure à peine une heure, et l'on évite ainsi la mesure de toutes les raies d'un cliché.

IV. — Essais d'analyse spectrale quantitative.

Dans notre recherche des raies ultimes des éléments, nous avons vu les raies de ceux-ci disparaître successivement pour des teneurs décroissantes de l'élément considéré, dans la source lumineuse. Inversement nous pouvons considérer une *limite d'apparition totale* du spectre complet d'un élément. A partir et au-dessus de cette teneur centésimale, on constatera la présence de toutes les raies de l'élément qui peuvent être produites *dans les conditions de l'expérience*. On reconnaît que cette limite d'apparition totale est atteinte si, en faisant coïncider, sur le même cliché, le spectre de l'élément à l'état de liberté et celui d'un de ses composés à forte teneur, toutes les raies de l'élément se continuent dans le spectre du composé. Il faut tenir compte, bien entendu, des raies masquées dans le composé par la présence de raies d'autres éléments. C'est donc seulement au-dessous de la limite d'apparition totale, qui, pour certains éléments, peut atteindre 80 0/0, que des essais d'analyse spectrale quantitative, basés sur la disparition successive des raies, pourront être poursuivis. La figure 11 (i) Pl. I déjà citée, fournit un exemple d'indications quantitatives des teneurs décroissantes de l'argent dans le plomb ; on pourra suivre ainsi depuis 0,5 0/0 d'argent jusqu'à 0.001 0/0 c'est-à-dire depuis cinq millièmes jusqu'à un cent millième, les disparitions de certaines raies de l'argent λλ 2767.6 ; 2506.7 ; 2473.9 ; 2437.9 ; 2413.3 ; 2358.0 ; 2331.5 ; 2324.8 ; 2320.4 ; 2317.1 ; et la persistance des raies ultimes λλ 3383.0 ; 3280.8, jusque dans le plomb de comparaison, supposé exempt d'argent. Cet ordre de disparition des raies a été reconnu identique et pour les mêmes teneurs avec divers minerais de plomb (galènes) argentifères et aussi avec des minerais de cuivre

(chalcosine) argentifères, comme on le voit sur la figure 12 (1), Pl. 1.

Nous avons ainsi pu dresser des tableaux quantitatifs d'un certain nombre d'éléments [34]. On opérait par déplacement du cliché seulement, le milieu de la fente restant ainsi éclairé sur une même hauteur par une lentille condensatrice cylindrique en quartz fournissant une image linéaire très nette de l'étincelle. Les constances du voltage et de l'intensité du courant qui parcourt le fil primaire de la bobine, la largeur d'ouverture de la fente, la durée du temps de pose, l'emploi d'un interrupteur sûr et régulier, sont des facteurs de grande importance dans ces recherches quantitatives.

On peut appliquer cette méthode aux études métallurgiques et notamment aux aciers spéciaux auxquels nous avons consacré un mémoire déjà cité [10] dont nous tirerons un exemple. Nous avons eu à examiner un morceau d'obus de 240 tombé en 1918 sur Paris. Cet acier ne contenait en dehors de 1,43 0/0 de chrome, et 2,07 0/0 de nickel, ni vanadium comme on l'avait cru, ni d'autres métaux peu communs. Nous plaçons ici le spectre d'étincelle condensée sans self-induction, de l'acier de cet obus (*fig.* 20, Pl. IV), entre celui d'un acier à 5,10 0/0 de chrome (*fig.* 19, Pl. IV) et celui d'un acier à 0,99 0/0 de nickel (*fig.* 20, Pl. IV), comme types de comparaison quantitative du chrome et du nickel. Nous y trouvons que :

Pour le chrome, les raies suivantes bien visibles pour Cr = 5,10 0/0, ont disparu pour Cr = 1,41 0/0; λλ 3382.7; 3379.1; 3324.4; 3312.0; 3307.1; 3395.5; 3291.8; 3238.8; 3217.4; 3209.2; 3180.7.

Pour le nickel, les raies suivantes, bien visibles pour Ni = 2,11 0/0 ont disparu pour Ni = 0,99 0/0; λλ 4648.7; 3807.1; 3783.5; 3597.7; 3572.1; 35140; 3510.3; 3472.5.

On voit donc qu'il serait facile, avec une série d'aciers spéciaux de composition connue, d'établir une échelle de teneurs correspondant à la présence de certaines raies, qui permettrait des déterminations quantitatives assez rapprochées et rapides.

Cette méthode serait aisément applicable aux divers métaux constituants des aciers spéciaux.

Les exemples que nous venons de donner ont été obtenus avec l'analyse spectrale directe, mais la méthode s'applique encore plus facilement à l'analyse spectrale par les sels en fusion où les termes de comparaison quantitatifs sont beaucoup plus faciles à obtenir. On en trouvera les tableaux que nous avons pu établir,

(1) Les figures 11 et 12 sont des spectres obtenus avec le spectrographe à optique en quartz, et l'étincelle condensée sans self-induction.

soit dans notre ouvrage [4], soit dans les Comptes rendus [34].

Rappelons ici les intéressants travaux déjà cités [22] de MM. J. H. Pollok et A. G. C. Leonard sur les déterminations quantitatives dans les spectres des liquides. Leurs raies les plus persistantes sont, en général, les mêmes que les raies ultimes des spectres de dissociation.

***

Les limites forcément restreintes de cette Conférence ne nous ont pas permis de donner les détails précis et les indications nécessaires à l'application dans le Laboratoire des méthodes précédemment exposées. On trouvera ces renseignements, spécialement ceux qui sont relatifs à l'installation et au réglage des instruments, dans notre ouvrage : *Analyse spectrale* [4]. — Nous avons dû aussi laisser de côté des parties importantes de la spectrochimie : Spectres d'arc, spectres des gaz raréfiés, spectres de phosphorescence, spectres d'absorption... On pourra s'initier à ces questions dans l'excellente *Introduction à la spectrochimie* de M. Georges Urbain [36].

Enfin qu'il nous soit permis de rappeler, en terminant, que nous avons donné une table des raies de quelque importance de tous les corps simples, dans le *Memento du chimiste* [37]. Mais il est souvent utile d'avoir à sa disposition l'ensemble de toutes les raies d'arc et d'étincelle de tous les éléments, avec leurs intensités. On les trouvera dans les recueils suivants : Le *Handbuch der spectroscopie*, de H. Kayser [38] ouvrage magistral et le plus complet sur cette science; les *Spektren der élémente* de Exner et Haschek [7] déjà cités antérieurement; et les utiles *Appendix of the Index of spectra*, de W. Marshall Watts [39].

Nous devons signaler aussi l'apparition toute récente d'un recueil commode et portatif des raies sensibles des éléments, et des indications quantitatives pour plusieurs de ceux-ci, les *Wave-length tables*, de F. Twyman [40].

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Practical Spectrographie analysis*, by W. F. Meggers, C. C. Kiess, F. J. Stimson. — *Scientific Papers of the Bureau of Standards*, n° 444, july **29**, 1922. (*Washington U. S. A. Government Printing office*, 1922, price : 10 cents.)

[2] A. Kling et A. Lassieur, Spectrographie; Revue de Chimie analytique. — *Chimie et Industrie*, vol. 6, n° 6, décembre **1921**, Paris.

[3] Plaques photographiques pour l'ultra-violet extrême, par M. J. Duclaux et P. Jeantet. — *Journal de Physique et Radium*, [6], t. **2**, n° 5, p. 156, mai 1921.

[4] F. Lecocq de Boisbaudran et A. de Gramont : *Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale*, 1 vol. et 1 atlas de spectres. IIe partie : *Dispositifs, méthodes et observations générales*, par A. de Gramont. Librairie J. Hermann, Paris, 1923.

[5] Ch. Féry. — *C. R.*, t. **150**, 24 janvier 1910 et *Bull. de la Société d'encouragement pour l'Industrie*, t. **93**, n° 6, p. 791, juin 1910.

[6] A. de Gramont. — *C. R.*, t. **118**, 1894, p. 591 et 746; t. **119**, 1894, p. 68; t. **120**, 1895, p. 778; t. **121**, 1895, p. 121. — *Journal de Physique* [5], t. **1**, 1911, p. 169.

[7] F. Exner et E. Haschek. — *Die Spektren der Elemente bei Normalen Drück*, Franz Deuticke, éditeur, Leipzig et Vienne, 3 vol., 1911-1912 (voir la Préface, t. **1**, p. 6), contenant les spectres complets de tous les éléments dans l'arc et dans l'étincelle.

[8] A. de Gramont. — Recherches sur les spectres de dissociation, dans la partie visible et dans l'ultra-violet. — Considérations préliminaires et description des dispositifs. — *Ann. Chim. Phys.* [8], t. **17**, août 1909.

[9] A. de Gramont. — Analyse spectrale directe des minéraux (*Thèse de Doctorat*), 1 vol. in-8°. Librairie Béranger, Paris 1895 et *Bull. de la Société Française de Minéralogie*, t. **18**, 1895.

[10] A. de Gramont. — Sur l'emploi de l'analyse spectrographique en métallurgie : Spectres de dissociation des aciers spéciaux. — *Revue de métallurgie*, 19e année, n° 2, février 1922, Paris.

[11] A. de Gramont (voir références [6] ci-dessus et *Ann. Chim. Phys.* [7], t. **10**, février 1897).

[12] A. de Gramont. — *Bull. de la Société Française de Minéralogie*, t. **21**, 1898, p. 94, et surtout t. **44**, p. 77, avril-mai 1921.

[13] A. de Gramont. — *C. R.*, t. **166**, p. 94, 1918.

[14] A. de Gramont. — *Bull. de la Société Française de Minéralogie* t. **40**, p. 26, juillet-décembre 1917.

[15] A. Lacroix et A. de Gramont. — Sur la recherche spectrale du bore et sur sa présence dans quelques silico-aluminates naturels. — *Bull. de la Société Française de Minéralogie*, t. **44**, p. 67, avril-mai 1921. — *C. R.*, t. **168**, p. 857, 1919.

[16] A. Schuster et G. A. Hemsalech. — *Philosophical transactions*, t. **193**, 1896.

[17] G. A. Hemsalech. — Recherches expérimentales sur les spectres d'étiueelle. — *Thèse de Doctorat*, Paris, Hermann, 1901.

[18] A. de Gramont. — *C. R.*, t. **134**, 1902, p. 1048 et 1205, et Mémoire ci-dessus [8].

[19] F. Lecoq de Boisbaudran. — *Spectres lumineux, prismatiques et en longueurs d'ondes*, 1 vol. et 1 atlas de dessins de spectres. Librairie Gauthier-Villars, Paris 1874. (Voir la suite dans notre ouvrage [4], 1re partie.)

[20] E. Demarçay. — *Spectres électriques*, 1 vol. et 1 atlas de photographies, Paris, Gauthier-Villars, 1895.

[21] W. N. Hartley. — *Philosophical Transactions London*, t. **175**, 1884, 2e partie, p. 327.

[22] James H. Pollok et A. G. G. Leonard. — *Royal Dublin Society Proceedings*, vol. 11, 1907, nos 16, 17, 18 et 23 (1908); 24, A. G. G. Leonard (1908); 31, James H. Pollok (1909).

[23] Sir William Crookes. — *Proceedings of the Royal Society*, t. **72**, p. 295. 1903.

[24] A. de Gramont. — *C. R.*, t. **145**, p. 1171, 1907; t. **147**, p. 237, 1908; t. **149**, p. 243, 1909 et *Association française pour l'avancement des Sciences*. Congrès de Toulouse 1910.

[25] W. N. Hartley. — *Philosophical Transactions London*, II, t. **185**, 1894, p. 854. — W. N. Hartley et H. Ramage. — *Transactions of the Chemical Society*, t. **79**, 1901, p. 61.

[26] A. de Gramont. — *Bull. de la Société Française de Minéralogie*, t. **35**, séance du 12 février 1912. — *C. R.*, t. **157**, 1913, p. 1364; t. **176**, 1923, p. 1104.

[27] W. N. Hartley (réf. [22] et W. N. Hartley et H. Ramage). — *Proceedings of the Royal Society*, t. **78**, 1901, p. 93. — *Journal of Iron and Steel Institute London*, 1902, II.

[28] Alfred Lacroix. — *Minéralogie de Madagascar*, Paris, 1922, t. **2**, p. 315.

[29] Sir Norman Lockyer. — *Philosophical Transactions London*, 1873, 1874; et *Inorganic evolution*, p. 102.

[30] A. de Gramont, *C. R.*, t. **144**, p. 1001, 1907; t. **145**, p. 231, 1907; t. **146**, p. 1260, 1908; t. **150**, p. 37 et 154, 1910; t. **155**, p. 276, 1912 et plus spécialement : Raies ultimes et séries spectrales, t. **151**, p. 308, 1910; t. **175**, p. 1025, 1922. Raies ultimes dans les diverses sources lumineuses, t. **159**, p. 5, 1914. Tableau des raies ultimes et de grande sensibilité, t. **171**, p. 1106, 1920. Voir aussi : *VIIe Congrès International de Chimie appliquée*, Londres, 1909 et *Ann. Chim.*, t. **3**, p. 115, 1915.

[31] C. de WATTEVILLE. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1904 et *Philosophical Transactions London*, 1904.

[32] Alfred FOWLER, F. R. S. Report ou séries in line spectra. — *Physica Society, Fleetway Press London*, 1922.

[33] François CROZE. — La structure des spectres : Spectres de lignes. — *Revue Générale des Sciences*, Paris, 15 juillet 1916. — Raies ultimes dans les séries et leurs rapports avec les raies de résonance. — *C. R.*, t. **175**, 1922, p. 1143.

[34] A. DE GRAMONT. — Tableaux quantitatifs des spectres de quelques éléments. — *C. R.* : Argent, t. **147**, 1908, p. 307 (entièrement repris et refondu dans notre ouvrage [4], p. 305); Titane, t. **166**, 1918, p. 94; Colombium et Zirconium, t. **166**, 1918, p. 365; Bore, t. **166**, 1918, p. 477; Zinc, t. **170**, 1920, p. 1037; Silicium, t. **173**, 1921, p. 13; Vanadium, t. **175**, 1922, p. 1129.

[35] C. DELEZENNE. — *These de Doctorat*, Paris, 1919 et *Ann. de l'Institut Pasteur*, t. **33**, février 1919.

[36] G. URBAIN. — *Introduction à la spectrochimie*. Cours professé à la Faculté des Sciences, 1 vol. in-8° avec 9 planches, Paris. Librairie A. Hermann.

[37] *Memento du Chimiste* (ancien agenda du chimiste), 1re partie, p. 216-232, 4e tirage, mis à jour 1921, Paris, Dunod, éditeur.

[38] H. KAYSER. — *Handbuch der spectroscopie*, t. **5** et **6**, Hirzel, éditeur, Leipzig, 1910-1912, renferment toutes les raies de tous les éléments dans les différentes sources lumineuses et d'après les différents auteurs. Le tome **6** donne une liste de toutes les raies de tous les corps classés par longueurs d'ondes, en Unités de Rowland et en Unités Internationales, avec une table de conversion pour passer des unes aux autres. Il y a aussi une liste des arêtes des bandes de tous les éléments qui en fournissent.

[39] Watts (W. MARSHALL). — *Appendix of the Index of Spectra*, W. Wesley, éditeur, Londres, fascicules vendus séparément, donnant les tables des longueurs d'ondes des différents auteurs au fur et à mesure de leur apparition. B à I, 1891-1898; J à Q, 1899-1906; U, 1911; V, 1913; W, 1914; X, 1917; Y, 1921.

[40] F. TWYMAN. — *Wavelength tables for spectrum analysis*, 1923, Adam Hilger ltd, 75 a. Camden Road, London, N. W.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 NOVEMBRE 1923.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. William Brunat, préparateur de chimie générale à la Faculté des Sciences, 47, cours Morand, à Lyon, présenté par MM. Grignard et Locquin ;

M. F. Malengreau, professeur de chimie physiologique à la Faculté de Louvain, présenté par MM. Fourneau et Marquis;

M. Urios y Gras, professeur à la Faculté des Sciences d'Oviedo, présenté par MM. Buylla et Fourneau;

M. Legroux, directeur général de la Compagnie générale des produits chimiques de Normandie, 56, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris, présenté par MM. Fourneau et E. Gillet;

M. Charles Lautier, ingénieur-chimiste, 55, chemin de Vaise, à Lyon, présenté par MM. Auger et Marquis;

M. E. Guillermet, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, chef des travaux à la Faculté catholique des Sciences de Lyon, 25, rue du Plat, à Lyon, présenté par MM. Collet et Chapas;

M. le Dr Krizenecky, chef de service à l'Institut zootechnique, 9, Falkensteinerova, à Brno;

M. le Dr St. Landa, préparateur à l'Ecole polytechnique, actuellement à la Faculté des Sciences de Nancy;

M. le Dr A. Vyskocil, professeur d'Ecole réale, Novodvorska, Prague III;

présentés par MM. Andrlik et Votocek.

M. Paul Woog, ingénieur de la Maison Georges Wiesner, 5, rue Nouvelle-Stanislas, à Paris, présenté par MM. Copaux et Marquis.

MM. A. Harold BLATT, bachelor of science, Harvard University, au Collège de France, Paris;

Edward VAUDEZANDE, ingénieur, 1, boulevard Montparnasse, à Roubaix (Nord);

présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Mlle GAULIS, docteur ès sciences, 9, rue Bellot, à Genève, présentée par MM. A. PICTET et MOUREU.

Est proposé pour être membre auditeur :

M. R. CAVAILLIER, étudiant en chimie, 3, rue Casimir-Delavigne, Paris (6e), présenté par MM. MOUREU et MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Chimie toxicologique, de J. Ogier, 2e édition de Kohn-Abrest (G. Doin, éditeur).

Méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris, de A. Kling (Dunod, éditeur).

Conférence sur quelques problèmes actuels de la Chimie physique et cosmique, de Svante Arrhénius (Gauthier-Villars, éditeur).

Recherches sur les chlorosulfures de carbone, de J. Giron (Vigot frères, éditeurs).

Probité scientifique, de Maurice Lecat.

Sur l'élimination de la créatinine chez le ruminant, de F. Rogozinski et T. Rysiakiewicz.

Sur les transformations des nitrates dans l'organisme animal, de F. Rogozinski.

Sur les transformations des nitrates chez le ruminant, de F. Rogozinski.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 354, à la date du 28 juillet 1923, par M. POULENC;

N° 355, à la date du 31 juillet 1923, par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL;

N° 356, à la date du 8 août 1923, par M. J. F. DURAND;

N° 357, à la date du 13 juillet 1923, par M. G. BERNSTEIN;

N° 358, à la date du 11 septembre 1923, par M. GLICHITCH;

Nos 359 et 360, à la date du 3 septembre 1923, par M. CHOPIN.

M. le Président rappelle que, pendant les vacances, un certain nombre de nos collègues ont été promus ou nommés dans l'ordre de la Légion d'honneur, soit à l'occasion du Centenaire de Pasteur,

soit à l'occasion de promotions régulières. Ce sont MM. Agulhon, Auger, Aloy, Battegay, Bémont, Berg, Binder, Blaise, Bodroux, Bougault, Bourion, Cavalier, Chavanne, Chavastelon, Corvisy, Cousin, Debierne, Delépine, Denigès, Duclaux, Fernbach, Fosse, Fourneau, Gault, Guerbet, Godchot, Guntz, Hamonet, Hugounenq, Lambling, Le Bel, Lespieau, A. Lumière, Locquin, Mailhe, Marie, Marquis, Matignon, Mestrezat, Ch. Moureu, Muller, Nicloux, Recoura, Rivals, Senderens, Tiffeneau, Trillat, Urbain, Vigouroux, Wahl.

M. le Président, en exprimant les félicitation de la Société aux nouveaux promus et nommés, souligne le nombre important de chimistes et de membres de la Société chimique qui figurent dans la promotion du Centenaire de Pasteur.

M. le Président annonce le décès de plusieurs de nos collègues :

A. J. Ferreira da Silva, professeur à l'Université de Porto, dont il rappelle les travaux sur les réactions caractéristiques des alcaloïdes, sur la présence de traces d'acide salicylique dans les vins, etc. ;

Arnaud de Gramont, membre de l'Institut, dont M. Haller rappelle les travaux bien connus de spectrographie dans une notice qui sera publiée au *Bulletin*;

André Brochet, sur lequel une note biographique est lue par M. Copaux, et sera également insérée au *Bulletin*;

Leo Vignon, professeur à l'Université de Lyon;

Jules Minguin, professeur à l'Université de Nancy.

M. le Président présente aux familles des disparus les condoléances de la Société.

M. Gault ayant demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 15 février 1923, ce pli est ouvert en séance; il contient la note suivante :

Ethers sels solubles des acides gras
et des hydrates de carbone.

Dans deux plis cachetés déposés en 1922 à la Société chimique, j'ai fait connaître, en collaboration avec M. Ehrmann, que la cellulose fournit très facilement, après transformation en hydrocellulose, des éthers-sels *solubles* des acides gras supérieurs, en particulier des di- et des tri-éthers-sels, les mono-éthers-sels étant insolubles.

Nous avons décrit la méthode expérimentale employée.

Dans les mêmes conditions, j'ai obtenu des éthers-sels solubles des acides gras non plus seulement avec la cellulose, mais aussi avec un autre hydrate de carbone : l'*amidon*.

Les éthers obtenus jouissent de propriétés analogues à celles des éthers cellulosiques.

M. Gault a demandé que la note suivante soit insérée à la suite du texte de son pli cacheté :

M. H. Gault tient à spécifier, en ce qui concerne l'obtention des diverses séries d'éthers-sels *solubles* des acides gras de la cellulose ou de l'amidon, que son antériorité ne saurait être contestée.

Une communication récente de M. P. Karrer à *Helvetica chimica Acta*, pourrait faire supposer que les recherches de H. Gault et de H. Gault et P. Ehrmann se sont amorcées et poursuivies *dans l'intervalle* (1) de deux publications de M. Karrer (*Helv. chim. Acta*, t. 5, p. 856; 1.12.1922 et t. 6, p. 822; 1.10.1923).

Or :

Le pli cacheté H. Gault et P. Ehrmann relatif aux éthers-sels cellulosiques a été déposé à la Société chimique le 1er juillet 1922 : il est donc antérieur de 6 mois à la 1re publication de P. Karrer sur ce sujet (1er décembre 1922).

Le pli cacheté H. Gault relatif aux éthers-sels de l'amidon a été déposé à la Société chimique le 14 février 1923 : il est donc antérieur de 7 mois à la 1re publication de P. Karrer sur ce sujet (1er octobre 1923).

En présentant un volume, M. A. Haller s'est exprimé en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de la Société chimique un volume constituant la 2e série des *Actualités de la chimie contemporaine*. Dans cet ouvrage figure la suite des conférences faites dans mon laboratoire de la Sorbonne au cours de l'année scolaire 1922-1923.

La 1re, due à M. Cornubert, porte le titre : *La micro-analyse organique quantitative*, et n'est qu'une suite d'une conférence parue dans la 1re série des *Actualités*.

La 2e est relative à la constitution des atomes et l'affinité; nous la devons à M. Berthoud, professeur à l'Université de Neufchâtel.

(1) *Inzwischen*, haben auch H. Gault und P. Ehrmann über Ester der Cellulose mit höheren Fettsäuren gearbeitet.

La 3e est encore due à M. Cornubert et comprend la mise au point de la question de la réfraction et de la dispersion moléculaire.

La 4e a été faite par M. Battegay, professeur à l'École supérieure de chimie de Mulhouse et a trait à l'anthraquinone.

La 5e porte le titre de *Mydriatiques et Myotiques*, et a été exposée par M. Tiffeneau, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.

Nous devons enfin la 6e à M. Darmois, professeur de physique à la Faculté des Sciences de Nancy. Elle a trait à la dispersion rotatoire naturelle.

Nous espérons que le second volume de nos conférences rendra les mêmes services et trouvera le même bon accueil que le premier.

Action du fer sur les chlorosulfures de carbone.

MM. Delépine et Giron rapportent les expériences qu'ils ont faites relativement à l'action du fer sur le mélange que l'on obtient par chloruration incomplète du sulfure de carbone. Il se dépose du soufre en même temps qu'il se forme du tétrachlorure de carbone. La discussion des résultats montre que le fer agit catalytiquement.

Les auteurs ont ensuite examiné l'action du fer sur les constituants du mélange et vu que le fer provoquait la décomposition du tétrachlorosulfure de carbone, du dichlorosulfure de carbone et de son dimère, du trisulfure de trichlorométhyle, etc. Le résultat constant est la formation de tétrachlorure de carbone.

Sur les propriétés de la loroglossine et sur ses produits de dédoublement : glucose et loroglossigénine.

M. Bridel, en son nom et en celui de M. P. Delauney, expose ce qui suit :

La loroglossine est le glucoside existant dans les tiges foliées du *Loroglossum hircinum* Rich.

Elle a été obtenue, pour la première fois en 1920, par Bourquelot et Bridel.

P. Delauney l'a retrouvée dans 16 autres espèces d'orchidées appartenant aux genres *Orchis*, *Ophrys*, *Cephalanthera*, *Epipactis*.

La loroglossine cristallise avec 6,26 0/0 d'eau. Son point de fusion n'est pas net. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -45°,65$.

La cryoscopie et l'analyse élémentaire permettent de proposer la formule $C^{30}H^{42}O^{18}$. Elle doit fournir ainsi deux molécules de glucose à l'hydrolyse, soit 52,32 0/0.

Le glucose a été isolé à l'état de méthylglucoside β, obtenu à l'état cristallisé.

L'autre produit de dédoublement, la *loroglossigénine*, cristallise par évaporation de sa solution dans l'éther. Elle possède une odeur agréable de foin coupé. Elle fond à + 77°. Elle se dissout difficilement dans l'eau et facilement dans la soude à 5 0/0.

La faible quantité de loroglossigénine pure obtenue n'a pas permis d'en pousser l'étude plus loin, jusqu'ici.

Déshydratation catalytique de l'éthylglycérine.

Ayant préparé commodément les glycérines monoalcoylées en α, M. R. Delaby a tenté de les déshydrater dans l'espoir d'obtenir les homologues supérieurs de l'acroléine, dont seul l'aldéhyde crotonique a été bien étudié.

Mais la déshydratation ne s'effectue pas dans le sens souhaité : elle aboutit à la production, dans les fractions légères, de mélanges inséparables par distillation fractionnée dans lesquels on peut déceler de l'acroléine, formée par rupture de la chaîne, une cétone vinylée et un composé du furfurane de constitution indéterminée.

C'est ainsi que lorsqu'on fait passer de l'éthylglycérine sur du sulfate de magnésium anhydre maintenu à 340-360°, en s'arrangeant de manière que les produits bouillant au-dessous de 130° soient immédiatement séparés, on obtient un liquide jaunâtre, à odeur piquante très désagréable et lacrymogène; il se forme deux couches : la couche aqueuse est décantée, la partie supérieure est séchée et soigneusement rectifiée.

Le fractionnement à la pression ordinaire s'échelonne encore après sept tours de 50° à 125°. Seule la fraction 50-55° redistille à point fixe (52°) et présente les constantes de l'acroléine. La vapeur des liquides séparés de 5 en 5° de 75 à 90° colore un copeau de sapin fraîchement coupé et imprégné d'acide chlorhydrique (dérivés du furfurane); mais toutes tentatives de fractionnement ultérieur avec isolement de corps à point d'ébullition fixe ont échoué. Enfin, entre 100° et 120° distille la majeure partie des produits rectifiés : l'action de la semicarbazide sur ces fractions montre clairement la présence de vinyléthylcétone $CH^2=CH-CO-C^2H^5$ en quantité prépondérante (Voir les détails au mémoire). Comme celle-ci s'altère partiellement à la distillation à la pression ordinaire, on a recom-

mencé l'opération en fractionnant dans le vide le produit de la déshydratation; mais ce fractionnement se montre moins efficace : l'analyse indique que les fractions sont souillées d'acroléine.

On a cependant tenté sur ces dernières la transformation de la vinyléthylcétone en éthyl-3-pyrazoline par action de l'hydrate d'hydrazine, cette alcoylpyrazoline ne pouvant être accompagnée que par la pyrazoline elle-même provenant de l'action du réactif sur l'acroléine.

La condensation présente bien les apparences normales, mais les bases formées se décomposent à la distillation avec élimination d'hydrazine. Cependant, dans une expérience effectuée en présence d'hydrazine en grand excès, une quantité appréciable d'un composé cristallisé rappelant l'aspect des écailles d'ablettes (F. 80-81°) a été isolée : la composition centésimale correspond à celle d'une *dihydrazocétazine de la vinyléthylcétone*, $C^{10}H^{24}N^{6}$.

Cette étude montre donc nettement qu'il ne faut pas compter sur la déshydratation des alcoylglycérines effectuée par la méthode qui vient d'être décrite pour obtenir les homologues supérieurs de l'acroléine. Les détails de ces expériences sont en cours de publication aux *Annales de Chimie*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 143. — Étude de la préparation électrolytique du persulfate d'ammoniaque; par J. SALAUZE.

(7.10.1923.)

La préparation électrolytique des persulfates, et en particulier du persulfate d'ammoniaque, indiquée pour la première fois par Marshall (1) a été étudiée par différents chercheurs et tout spécialement par Elbs (2) par Lévi (3) et surtout par Erich Müller (4), qui a publié soit seul, soit en collaboration avec Friedberger,

(1) *Journ. chem. Soc.*, 1891, t. **59**, p. 771.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1893, t. **48**, p. 185; *Zeit. f. Elektroch.*, 1895, t. **1**, p. 417; t. **2**, 1896, p. 162 et p. **245**.

(3) *Gazz. chim. ital.*, 1903, t. **33**, p. 81.

(4) *Zeit. f. Elektroch.*, 1902, t. **8**, p. 230; 1904, t. **10**, p. 776; 1907, t. **13**, p. 257; 1912, t. **18**, p. 752.

Emslander et Schellhaas plusieurs mémoires d'un réel intérêt. Parallèlement à ces travaux de laboratoires, l'industrie couvrait par des brevets les mises au point de cette préparation. Les plus intéressants de ces brevets sont les brevets allemands n°s 195811, 205067 et 205068 pris en 1908 et le brevet américain de Teichner et Askenasy n° 880599 pris en 1906.

Lorsqu'on étudie ces différents mémoires on est frappé par la diversité des règles formulées par les chercheurs que je viens de nommer. Pour ne citer qu'un exemple, j'indiquerai qu'Elbs recommande des densités anodiques de courant s'élevant de 800 à 1000 A/dm^2 alors que Müller utilise avec un parfait succès des densités de l'ordre de 40 A/dm^2. De plus, on constate encore qu'en dehors des procédés utilisant une cloison poreuse, et qui sont aujourd'hui abandonnés, la seule méthode réellement étudiée dans les mémoires signalés est la méthode au chromate; or, le brevet allemand n° 195811 lui conteste toute application pratique. La littérature électrochimique ne nous indique rien de net sur la préparation en milieu acide sans utilisation de diaphragme qui fut rencontrée par Müller; les divers brevets qui en parlent ne font qu'annoncer des résultats souvent assez vagues, mais négligent de les appuyer en indiquant des conditions expérimentales.

Dans le travail qui suit, j'ai essayé de préciser les conditions expérimentales de cette préparation et de faire une étude comparative des diverses méthodes indiquées.

Technique électrolytique. — On admet qu'en solution aqueuse concentrée, le sulfate d'ammoniaque est ionisé en ions $SO^4\overline{NH}^4$ et ions $\overset{+}{N}H^4$. Dès lors, si on fait passer le courant dans une telle solution, l'ion $\overset{+}{N}H^4$ se porte à la cathode, perd sa charge, décompose l'eau avec formation d'ammoniaque et dégagement d'hydrogène. L'ion $SO^4\overline{NH}^4$ se porte à l'anode, perd sa charge et est susceptible de donner les deux réactions suivantes :

a) Il décompose l'eau avec dégagement d'oxygène :

$$2SO^4\overline{NH}^4 + 2F + H^2O = 2SO^4HNH^4 + O$$

b) Il s'unit avec un autre ion SO^4NH^4 pour former le persulfate d'ammoniaque :

$$2SO^4\overline{NH}^4 + 2F = S^2O^8(NH^4)^2$$

L'électrolyse qui s'effectue suivant *a*) n'est autre que la décomposition électrolytique de l'eau ; d'après la formule de Thomson.

la tension aux bornes nécessaire est de $1^{v},49$. Au contraire, la tension nécessaire pour la fabrication des persulfates est de $1^{v},29$, elle se calcule facilement au moyen des données numériques fournies par des tables de thermochimie. On voit donc que la réaction anodique largement prédominante conduit au persulfate.

L'électrolyse peut être conduite suivant trois procédés différents :

1° Avec emploi de diaphragme séparant les liquides anodiques et cathodiques. C'est le procédé utilisé par Marshall et par Elbs. De cette façon, le persulfate, qui se forme dans le compartiment anodique, se trouve soustrait à l'action réductrice qui s'exerce à la cathode. Le liquide anodique devient peu à peu acide par suite de la réaction *a*), on le neutralise par additions continuelles d'ammoniaque. Le liquide cathodique, au contraire, devient alcalin, on le neutralise par additions d'acide sulfurique. Ce procédé n'est pas pratique, car, industriellement, l'emploi d'un diaphragme équivaut à une perte ohmique de courant. Dans les laboratoires, ce procédé est difficilement applicable, car l'emploi d'un vase poreux servant de diaphragme rend difficile le refroidissement de l'électrolyte. Je ne m'arrêterai pas sur cette méthode abandonnée;

2° Électrolyse en milieu neutre sans vase poreux : Méthode de Müller dite méthode au chromate.

Si on ajoute un peu de chromate dans l'électrolyte, ce chromate est réduit à la cathode, qui se recouvre d'une mince pellicule d'oxyde de chrome. Cette pellicule sert de diaphragme, elle empêche le persulfate formé d'être réduit à la cathode par l'hydrogène naissant qui est dégagé. Ce procédé, en apparence très simple, est d'une pratique assez difficile à réaliser;

3° Électrolyse en milieu acide sans diaphragme et sans addition de chromate : c'est le procédé industriel.

On peut suivre la marche de l'électrolyse soit en titrant le persulfate formé, soit en recueillant et en mesurant les gaz dégagés aux électrodes. Les divers titrages de l'acide persulfurique sont examinés dans un mémoire de Marie et Brunel (1) ; on peut les diviser en deux groupes : titrages basés sur le pouvoir oxydant du persulfate, titrages basés sur la détermination de l'acide mis en liberté par la décomposition de son sel. La méthode la plus simple est due à Le Blanc et Eckardt (2) : on met l'échantillon à doser en présence de sulfate ferreux ammoniacal, on chauffe légèrement, puis on titre, au moyen d'une liqueur de permanga-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **29**, p. 930.
(2) *Zeit. f. Elektroch.*, 1899, t. **5**, p. 355.

nate, le sulfate ferreux non oxydé. Les auteurs recommandent de chauffer pendant 10 minutes à 60-80°; j'ai constaté qu'un tel chauffage était complètement inutile, la réaction d'oxydation du sulfate ferreux étant quasi instantanée.

Cependant, je dois reconnaître qu'il n'est pas avantageux de suivre la marche d'une électrolyse par titrages. En effet, un titrage nous indique simplement qu'au bout d'un temps t il existe tant de persulfate dans la solution, mais il ne nous indique pas si, au moment où on le fait, le rendement instantané (la vitesse de formation) est bon ou mauvais. Ainsi, il peut arriver qu'au moment où on effectue le titrage, le rendement instantané soit mauvais; si jusqu'alors le rendement était bon, le titrage ne nous indiquera pas cet abaissement. De plus, un titrage ne nous renseigne pas sur le détail de l'électrolyse, il ne nous donne qu'un rendement global, somme des rendements anodiques et cathodiques. Ainsi un titrage nous indiquant 60 0/0 de rendement en courant nous permet de constater qu'il existe 40 0/0 de pertes, mais nous laisse dans l'incertitude quant à savoir si ces pertes sont anodiques ou cathodiques, c'est-à-dire ne nous permet pas de savoir si nous devons modifier du côté de l'anode ou du côté de la cathode pour améliorer le rendement. J'insiste sur ce point, car je suis convaincu, et je le montrerai plus loin, que c'est parce qu'il a utilisé la méthode des titrages que Lévi trouve des rendements inférieurs de 20 0/0 aux rendements indiqués par Müller. J'ai surtout utilisé la méthode des dégagements gazeux, dont voici le détail: Nous savons qu'à la cathode, il se forme de l'hydrogène, une partie de cet hydrogène disparaît dans la réduction des persulfates:

$$S^2O^8(NH^4)^2 + H^2 = SO^4H^2 + SO^4(NH^4)^2$$

le reste se dégage. Connaissant l'intensité du courant utilisé, nous pouvons calculer la quantité d'hydrogène qui se dégagerait s'il n'y avait pas réduction du persulfate. Le rapport:

$$R_C = \frac{\text{Hydrogène réellement dégagé}}{\text{Hydrogène qui devrait théoriquement se dégager}}$$

nous indique quel est le rendement cathodique en courant à l'instant considéré. Sa connaissance est capitale, car dans le cours d'une électrolyse R_c peut varier de 0 à 1.

A l'anode, au contraire, si la réaction *b*) se produisait seule, nous n'aurions aucun dégagement gazeux, mais nous avons dit

plus haut qu'il se produisait également la réaction *a*). Si cette réaction *a*) se produisait seule, il se dégagerait, pour une intensité donnée, et au bout d'un temps *t*, un volume O théorique calculable. Soit O observé le volume dégagé pendant le même temps; le rapport :

$$R_0 = \frac{\text{O observé}}{\text{O théorique}}$$

nous donne le rendement en oxygène de l'anode. Le rendement anodique en persulfate à l'instant considéré sera :

$$R_A = 1 - R_0$$

Le rendement en courant à l'instant considéré sera :

$$R = R_C - R_0$$

Si nous mesurons R à divers temps nous pourrons tracer une courbe ayant R pour ordonnées et *t* pour abscisses; cette courbe graphiquement intégrée nous fait connaître les quantités de persulfate formées au bout de différents temps.

Dans presque toutes mes expériences, je mesurais le volume gazeux total dégagé pendant une minute par le passage d'un courant d'intensité constante et connue. Sur un volume connu de ce gaz porté sur la cuve à mercure, je faisais agir le pyrogallol en milieu alcalin, la diminution de volume m'indiquait la teneur en oxygène. De ces deux mesures je déduisais facilement R_c et R_o et, par suite, le rendement en courant à l'instant considéré. L'appareil utilisé était formé par un verre de table ordinaire de 150 à 200 cc. de capacité, d'une épaisseur assez faible pour ne pas gêner le refroidissement (obtenu en plaçant ce verre dans de la glace fondante). Le verre était fermé par un bouchon en caoutchouc traversé par deux minces tubes de verre dans lesquels se trouvaient les fils d'arrivée du courant des électrodes. Un autre tube de verre C plus large, laissait passer un agitateur constitué par une baguette de verre tournant rapidement autour de son axe. Pour faire une mesure du gaz, il suffisait simplement d'enlever l'agitateur et de boucher soigneusement C avec un bouchon en caoutchouc; les gaz s'échappaient par un tube à dégagement qui les conduisait sur la cuve à eau. L'expérience m'a montré que pour des électrolyses conduites en milieu neutre, l'agitation du liquide était nécessaire, son brassage par le dégagement gazeux

étant insuffisant. Sans agitation, les couches supérieures du liquide deviennent alcalines, tandis que le fond devient peu à peu acide.

Étude de la méthode au chromate.

Dans cette électrolyse on opère en milieu neutre, aussi faiblement alcalin que possible, on ajoute à l'électrolyte une petite quantité de chromate de potassium. Müller (1) a montré que ce chromate était réduit à la cathode et que celle-ci se recouvrait d'une mince pellicule d'oxyde de chrome qui empêche la réduction du persulfate formé. Cette pellicule d'oxyde de chrome n'est pas altérée tant que le milieu reste alcalin. Il semble donc que l'on n'ait pas avantage à neutraliser l'électrolyte au fur et à mesure que la formation d'ammoniaque le rend basique. Il n'en est rien, car l'ammoniaque formé tend à conduire le courant et les ions $\overline{OH}$ vont à l'anode : une partie du courant se perd donc. Il faut donc maintenir le milieu aussi faiblement alcalin que possible, mais en aucun moment la cathode ne devra se trouver en milieu acide, car l'acide sulfurique dissout le diaphragme en donnant du sulfate de chrome. La cathode n'est alors plus recouverte et presque tout l'hydrogène sert à réduire le persulfate déjà formé, de sorte que le rendement cathodique tend rapidement vers 0. Cette disparition du diaphragme n'est pas, comme on pourrait le croire, un malheur temporaire, car, comme l'a montré Régelsberger (2) la régénération de l'acide chromique à partir du sulfate de chrome se fait difficilement avec des anodes en platine. Le chrome se dépose alors simplement à l'état de chrome métallique sur la cathode. Pour former à nouveau un autre diaphragme il faut alcaliniser l'électrolyte et ajouter une nouvelle quantité de chromate. Ce diaphragme évite non seulement la réduction du persulfate formé mais aussi celle de l'acide chromique restant en solution. D'après Müller la formation de ce diaphragme est impossible, même en milieu alcalin, si la densité cathodique de courant est trop faible. Par suite, pour de telles électrolyses, il conviendra d'employer des densités cathodiques et anodiques élevées :

1° Montrons d'abord la nécessité d'une agitation mécanique du liquide et l'influence de l'ammoniaque formée non neutralisée pour le transport du courant :

(1) *Zeit f. Elektroch.*, 1902, t. 8, p. 230.
(2) *Zeit. f. Elektroch.*, 1900, t. 6, p. 308.

ÉLECTROLYSE I

Électrolye : 200 cc. de sulfate d'ammoniaque à $0^{gr},45$ cc., addition initiale de $0^{gr},3$ de chromate de potasse.
I = 8 amp., tension aux bornes variant de 13 à 14 volts; $t = 25°$.
Électrodes en platine : $D_A = 570$ A/dm²; $D_C = 400$ A/dm².
Pas de neutralisation, pas d'agitation.

Temps (en minutes)	Q (en A. H.)	R_0 0/0	R_C 0/0		
8	1,06	17	98		
31	4,14	13	100		
39	5,20	13	96		
58	7,73	15	80		
83	11,6	16	65		
Addition de chromate.					
103	13,72	21	83		
127	16,93	18	97	O^2 0/0	N^2 0/0
163	21,72	20	99	75	25
178	23,72	20	99	75	25

Lorsque le chromate a été ajouté, la liqueur présentait deux couches bien distinctes : l'une vert clair dans le fond, l'autre rouge sale dans le haut. Cette expérience montre d'abord que même en milieu alcalin, sans agitation, il s'est trouvé un moment où une portion de la cathode a été baignée par une couche d'électrolyte acide, il en est résulté la destruction du diaphragme. Ce diaphragme s'est reformé après une addition de chromate. Sur la fin de l'électrolyse, les gaz issus de l'anode contenaient 25 0/0 d'azote provenant de l'oxydation de l'ammoniaque libre. Cette oxydation est cause que le dégagement d'oxygène est en dessous de la réalité, car pour un volume d'azote qui se dégage, $1^{v},5$ d'oxygène sont absorbés :

$$2NH^3 + 3O = N^2 + 3H^2O$$

D'autres expériences analogues à la précédente m'ont toujours amené à la même conclusion : une agitation continuelle de l'électrolyte est nécessaire ;

2° Lévi a toujours effectué ses expériences relatives à la méthode au chromate en suivant la marche de l'opération par des titrages. J'ai dit plus haut l'inconvénient des titrages. Voici cependant deux expériences suivies en titrant le persullate d'ammoniaque formé par le sel Mohr, elles montrent bien l'influence d'additions d'acide sulfurique à l'électrolyte, en vue de neutraliser l'ammoniaque formée :

Électrolyses II et III

Électrolyte : 200 cc. de sulfate d'ammoniaque à $0^{gr},45$ cc.
Anode en platine : $D_A = 200$ A/dm². Catode : tube creux de plomb traversé par un courant d'eau, $D_C = 30$ A/dm².
$I = 8$ amp., tension aux bornes variant de 11 à 12 volts; $t = 14^{\circ},5$.
Addition initiale de $0^{gr},3$ de chromate.
L'expérience II est conduite sans additions d'acide sulfurique.
Dans l'expérience III les additions de $1^{cc},5$ d'acide sulfurique sont effectuées chaque demi-heure; elles sont insuffisantes pour acidifier le milieu.
Agitation continuelle de l'électrolyse par l'anode qui tourne autour de son axe.

Temps (en minutes)	Q (en A. H.)	Exp. II R 0/0 en courant	Exp. III R 0/0 en courant
11	1,56	76,5	76,5
50	7,08	76,1	75,1
90	12,75	62,4	69,5
130	18,41	52,2	64,0
170	24,08	46,6	63,2
210	29,75	42,0	60,9
230	32,58	39,7	59,3
250	35,41	37,5	58,3

Le matériel étant le même, les expériences étant faites dans les mêmes conditions anodiques et cathodiques, les différences dans les rendements ne peuvent provenir que du transport d'une partie du courant par les ions $\overline{OH}$ dans l'expérience II effectuée sans additions d'acide sulfurique;

3° Mülier, dans son recueil de manipulations d'électrochimie, conseille d'ajouter 10 gr. de chromate de potassium par litre d'électrolyte. J'ai essayé de déterminer, dans une expérience, quelle était la quantité minimum de chromate nécessaire pour la formation du diaphragme. Pour cela, j'ai commencé une électrolyse de 100 cc. de sulfate d'ammoniaque en utilisant comme cathode une feuille de platine ayant $6^{cm2},7$ de surface; j'ai ajouté des quantités croissantes de chromate de potasse jusqu'à obtention d'un dégagement d'hydrogène égal au dégagement théorique. Cette quantité de chromate nécessaire a été de $0^{gr},23$, elle est notablement inférieure au chiffre indiqué par Müller;

4° *Densité anodique de courant.* — Les chiffres indiqués par les divers auteurs varient largement; ainsi Elbs dans ses manipulations d'électrochimie indique 800 à 1000 A/dm², Müller utilise

des densités de courant quelconque, il a effectué beaucoup d'expériences avec une densité anodique voisine de 45 A/dm², Lévi est descendu encore plus bas, à 25 A/dm². Il est évident, d'après le mode de formation du persulfate, qu'une densité de courant assez élevée est nécessaire. Une étude systématique de la densité anodique est pratiquement impossible à réaliser car elle ne peut s'effectuer qu'en laissant toutes les autres caractéristiques de l'électrolyse (température, alcalinité du milieu, durée de l'électrolyse .....) constantes; d'autre part, il faut toujours opérer avec la même anode : deux expériences 4 et 6 nous montreront clairement la nécessité de cette condition, or, on ne peut guère faire varier dans des limites étendues la surface d'une même anode. Voici toutefois deux expériences effectuées avec le même matériel, et en particulier avec la même anode, et dans les mêmes conditions; seulement dans l'une la densité de courant est deux fois plus grande que dans l'autre. La neutralisation de l'ammoniaque ayant une influence notable, j'indique l'époque de chaque addition d'acide sulfurique.

Électrolyte : 100 cc. de sulfate d'ammoniaque à 0gr,45 cc. avec addition de 0gr,5 de chromate.
Électrodes en platine. Catode : fil de Pt; $D_C = 89$ A/dm².
Température des deux électrolyses 22c.

Électrolyse IV

$D_A = 80$ A/dm².

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0	Additions d'H^2SO^4 époque	Additions d'H^2SO^4 cc.
0	7,4						
						15'	1,2
5	7,3	46,0	11,8	100	88,2		
						30	1,2
29	6,9	46,7	15,2	100	84,8		
						45	1,1
53	6,8	46,3	14,0	100	86,0		
						60	1,1
70	6,9	46,4	15,0	100	85,0		
						75	1,1
89	6,9	47,2	18,6	100	81,4		
						90	4,1
109	6,85	46,0	17,0	100	83,0		
						105	1,1
131	6,9	47,8	19,1	100	80,9		
						135	2,0
151	6,9	47,7	19,0	100	81,0		

Voici l'expérience suivante effectuée avec une densité anodique double :

ÉLECTROLYSE V

$D_A = 160$ A/dm².

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0	Additions d'H^2SO^4 époque	Additions d'H^2SO^4 cc.
0	7,0						
2	7,05	45,8	9,0	100	91,0		
						15'	1,2
22	7,0	45,9	11,3	100	88,7		
						30	1,2
40	6,95	46,4	»	»	»		
						45	1,2
49	6,95	45,8	11,0	100	89,0		
						60	1,2
68	7,15	46,0	14,1	100	85,9		
						75	1,2
83	7,05	45,9	13,6	100	86,4		
						90	1,2
99	7,1	46,2	15,0	100	85,0		
						120	1,2
128	7,1	46,3	15,6	100	84,4		

Comme on le voit les expériences 4 et 5 sont à peu près comparables comme résultats, il semble que dans l'expérience 5 le rendement anodique soit légèrement meilleur mais les différences sont si faibles qu'il est bien difficile de conclure ;

5° *Nature de l'anode.* — Il est évident qu'elle doit être en platine, on a essayé des anodes d'or et d'iridium, mais, sous l'influence des ions $\overline{\overline{SO}}^4$, ces deux métaux passent en solution. La nature du platine employé influe beaucoup sur le rendement anodique ; nous le montrerons plus loin. Il faut autant que possible employer du platine neuf, poli ; avec une anode en platine platiné le rendement est très mauvais.

6° *Influence des ions $\overline{Cl}$.* — Certains corps comme l'acide fluorhydrique l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique et les composés cyanes, ajoutés en petite quantité dans l'électrolyte produisent une augmentation du rendement anodique. D'après Müller, ces corps agissent pour relever le potentiel anodique, d'après Pétrenko (1) au contraire, les ions issus de ces corps agiraient pour disssoudre l'oxyde de platine se formant à l'anode et qui décompose catalytiquement le persulfate formé. L'acide fluorhy-

(1) *Journ. Russ. Chim. Phys. Soc.*, 1904, t. 36, p. 1081-1088.

drique, en raison de son action sur le verre des appareils se prête peu à un usage pratique, l'acide chlorhydrique au contraire est d'un usage très aisé. Voici deux expériences faites dans les mêmes conditions, avec le même matériel, et en particulier avec la même anode. L'une est effectuée sans addition d'ions $\overline{Cl}$, l'autre au contraire est effectuée avec additions de chlorhydrate d'ammoniaque :

Électrolyte : 100 cc. de sulfate d'ammoniaque à 0gr,45 cc., addition de 0gr,5 de chromate; additions de 1 cc. d'acide sulfurique chaque quart d'heure.
Anode Pt : $D_A = 86$ A/dm²; $I = 6$ amp.
Catode Pt : $D_C = 89$ A/dm²; $t = 22°$.

Électrolyse VI

Effectuée sans additions d'ions Cl.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
7	6,7	46,6	13,0	100	87,0
26	6,7	47,2	16,4	100	83,6
45	6,75	48,3	20,1	100	79,9
75	6,85	48,5	20,7	100	79,3
95	6,75	47,3	16,2	100	83,8
117	6,85	47,5	18,1	100	81,9
142	6,75	48,7	23,5	100	76,5
155	6,75	48,6	23,4	100	76,5

L'expérience suivante a été faite avec, chaque quart d'heure, addition de 0gr,1 de chlorure d'ammonium.

Électrolyse VII

Mêmes caractéristiques que l'électrolyse VI.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
9	6,8	45,3	10,0	100	90,0
35	6,65	44,8	9,8	100	90,2
66	6,65	44,8	10,2	100	89,8
89	6,7	45,9	14,1	100	85,9
111	6,7	44,6	10,8	100	89,2
129	6,7	46,0	14,4	100	85,6
143	6,7	46,4	14,8	100	85,2

La comparaison des expériences 6 et 7 montre l'heureuse

influence des ions chlore. La comparaison des expériences 4 et 6 montre l'influence de la nature de l'anode sur le rendement : ces deux expériences, semblables, mais effectuées avec des anodes différentes donnent des rendements anodiques différents. L'anode du n° 4 avait un aspect mat, l'anode du n° 6 avait un aspect brillant, aussi je croyais que cette dernière me donnerait de meilleurs résultats. L'expérience a contredit mes prévisions.

7° *Cathode.* — Les expériences ci-dessus indiquées, sauf les expériences 2 et 3 ont été faites avec une cathode en platine. Elles nous montrent que le diaphragme à l'oxyde de chrome se forme parfaitement bien sur une cathode en platine et que l'action réductrice est ainsi rendue nulle. Dans ces conditions le rendement en courant est d'environ 80 0/0. Si la cathode est en plomb, au bout de quelques heures, le rendement tombe à 60 0/0; les expériences 2 et 3 le montrent et sont en accord avec les expériences de Lévi. Ce dernier, qui a, comme nous l'avons dit, suivi la marche de ses électrolyses par la méthode des titrages ne s'explique pas cette différence de 20 0/0. La raison, que l'expérience suivante va mettre en lumière, est pourtant simple : sur une cathode en plomb, le diaphragme se forme imparfaitement, et l'action réductrice qui s'exerce transforme une partie du persulfate en sulfate. Lévi, qui ne pouvait le constater par des titrages, posait que l'action réductrice était nulle.

Électrolyse VIII

Électrolyte : 100 cc. de sulfate d'ammoniaque à 0gr,45 cc.
Anode Pt : $D_A = 89$ A/dm²; $I = 5$ amp.
Catode Pb : $D_C = 70$ A/dm²; $t = 20°$.
Tension aux bornes variant de 6v,35 à 6v,2.
Neutralisation partielle de l'ammoniaque formée par additions d'acide sulfurique.
Addition initiale de 0gr,5 de chromate.

Temps (en minutes)	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
5	37,75	12,7	100	87,3
26	36,15	12,4	97,5	85,1
47	29,8	13,6	78,8	65,2
73	27,0	15,4	70,0	54,6
97	25,4	14,2	65,7	51,5
135	24,6	15,2	63,2	48,0

J'ai également essayé des cathodes en aluminium : les résultats

sont déplorables; le diaphragme ne se forme pas et le rendement tend rapidement vers zéro;

8° *Température.* — Dans les traités d'électrochimie, il est en général dit que la préparation des persulfates doit être conduite à aussi basse température que possible. C'est là une condition difficilement réalisable, car le passage du courant produit un grand échauffement. Dans mes expériences je refroidissais à la glace, et je n'ai jamais pu abaisser la température au-dessous de 20-22°. Certains font d'une basse température une condition *sine qua non* de la réussite de la préparation. Voici, en effet, la traduction d'un brevet allemand de la *Consortium für Elektrochemische industrie* (1).

« On sait qu'il est facile de préparer du persulfate d'ammoniaque dans une solution acide, avec diaphragme, et que le rendement est satisfaisant. Mais comme l'emploi des diaphragmes présente plusieurs inconvénients, on a essayé de tourner la difficulté. Müller et Friedberger ont réussi à obtenir du persulfate d'ammoniaque à partir d'une solution alcaline additionnée d'un chromate, en opérant à 8° et sans employer de diaphragme. Le rendement aurait été satisfaisant. Il se forme à la cathode une couche d'oxyde de chrome, mais les essais pour rendre cette méthode pratique ont échoué, car en opérant à 18-20° (température optima pour l'application industrielle), cette couche protectrice est très mince et irrégulière. En effet, dans ces conditions, il se forme à la cathode, au lieu d'hydrate de chrome, presque exclusivement du chrome métallique qui n'agit plus comme couche protectrice...; en conséquence, les rendements sont très mauvais en opérant à 18-20°. Tandis que durant les premières heures ils atteignent 60 0/0 (comme le montre Lévi), ils tombent pour une solution saturée, c'est-à-dire pour une électrolyse prolongée à 20 à 30 0/0... ».

Comme le montrent mes expériences, j'ai toujours opéré à des températures supérieures à 20° et mes rendements qui, même en électrolyse prolongée, atteignent et dépassent 80 0/0, ne le cèdent en rien aux rendements obtenus par Müller en opérant à 6° à 8°. Je puis donc en conclure que les affirmations du brevet que je viens de citer, sont entièrement fausses en ce qui concerne l'influence de la température.

Dans ses expériences, Lévi avait obtenu des rendements voisins de 60 0/0, en opérant à 30°; malheureusement, et ce résultat et le genre de contrôle par lui adopté ne permettaient guère de conclure;

(1) Brevet allemand n° 195811 du 2 mars 1908.

9° *Conclusions relatives à la méthode au chromate.* — Nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

a) La préparation électrolytique du persulfate d'ammonium peut s'effectuer sans utiliser de cloison poreuse, à condition de maintenir l'électrolyte légèrement alcalin et de l'additionner d'un peu de chromate de potassium qui est réduit et qui dépose sur la cathode une couche d'hydrate d'oxyde de chrome jouant le rôle de diaphragme et arrêtant totalement la réduction cathodique du persulfate formé. Toutefois, cette couche est très fragile et se dissout rapidement si la portion de liquide qui la baigne devient acide, une agitation continuelle du liquide est nécessaire ;

b) L'électrolyte doit être maintenu alcalin, mais aussi faiblement alcalin que possible. Si des quantités notables d'ammoniaque se trouvent dans l'électrolyte, une partie du courant est transportée par les ions $\overline{OH}$ dus à la dissociation de l'ammoniaque, et le rendement en courant baisse rapidement. Toutefois, ce transport du courant par les ions $\overline{OH}$ est la seule cause de diminution du rendement, car l'expérience m'a montré que le persulfate d'ammoniaque porté à 33° dans une solution ammoniacale assez concentrée (solution contenant 20 0/0 d'ammoniaque du commerce à 22° B), est parfaitement stable ;

c) Jusqu'à 30° la température n'a qu'une influence minime sur le rendement qui est aussi bon à 22° qu'à 8° ;

d) Les électrodes doivent être en platine, le diaphragme d'oxyde de chrome ne se formant bien que sur le métal ;

e) L'addition de composés susceptibles de fournir des ions $\overline{Cl}$ produit une légère augmentation de rendement, cela, en relevant le rendement anodique ;

f) Les conditions exposées ci-dessus étant observées, on doit avoir un rendement en courant voisin de 80 0/0.

Les deux gros défauts de la méthode au chromate sont les suivants :

1° Sa conduite est difficile et demande une surveillance continuelle, le contrôle de l'opération est malaisé ;

2° Le persulfate d'ammoniaque est excessivement soluble en milieu neutre ou alcalin, sa précipitation demande une électrolyse très prolongée.

Préparation du persulfate d'ammoniaque en milieu acide.

On peut préparer le persulfate d'ammoniaque sans employer de vase poreux et sans additionner l'électrolyte d'une substance

capable de produire sur la cathode un diaphragme artificiel; il suffit d'opérer en milieu acide. L'acidité du milieu sera naturellement produite par l'acide sulfurique.

Si on dissout du persulfate d'ammoniaque dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique, on constate que la solubilité du persulfate diminue, au fur et à mesure que la richesse de la solutiou en acide sulfurique augmente. Cette solubilité est encore moindre, lorsque les solutions dont on part, outre l'acide sulfurique, contiennent du sulfate d'ammoniaque. D'autre part, le sulfate d'ammoniaque est plus soluble dans des solutions sulfuriques que dans l'eau pure. Donc, dans de telles électrolyses, il faudra s'attendre à voir le persulfate d'ammoniaque déposer au bout d'un temps relativement court après le début du passage du courant. L'électrolyte sera saturé pour une concentration assez faible de ce sel et par suite, la réduction qui s'exerce à la cathode sera relativement faible. On atténue encore cette réduction en utilisant une cathode en platine (c'est le métal qui convient le moins pour les réductions énergiques) et de faible surface : la densité cathodique de courant doit être la plus grande possible.

Dans de telles électrolyses, on rencontre un phénomène qui ne se produit pas dans la méthode au chromate et qui n'est autre que la décomposition lente du persulfate d'ammoniaque en acide de Caro :

1° *Décomposition du persulfate d'ammoniaque par l'acide sulfurique.* — Cette réaction est lente, totale, et conduit à l'acide de Caro. Cet acide est à son tour décomposé en acide sulfurique avec dégagement d'oxygène. Les deux étapes sont donc :

$$a)\quad S^2O^8(NH^4)^2 + H^2O \rightarrow SO^5H^2 + SO^4(NH^4)^2$$

$$b)\quad SO^5H^2 \rightarrow SO^4H^2 + O$$

La vitesse de la réaction *a* est considérablement plus grande que la vitesse de la réaction *b*; l'expérience montre que dans les mêmes conditions, l'acide de Caro est beaucoup plus stable que l'acide persulfurique. La réaction *a* effectuée en présence d'un grand excès d'eau peut être considérée comme monomoléculaire; soit k sa constante :

$$k = \frac{1}{t} \operatorname{Lg} \frac{a}{a - x}$$

a étant la concentration initiale du persulfate, a-x sa concentration à l'instant t considéré. L'expérience vérifie cette formule. Pour suivre cette décomposition, on dose la somme ac. persulfurique +

ac. de Caro, par le sel de Mohr. La différence obtenue entre le résultat donné par le premier dosage et le résultat donné par uu dosage effectué au temps t quelconque, indique la quantité d'acide de Caro décomposée au bout du temps t — en effet, la transformation de l'acide persulfurique en acide de Caro s'effectue sans diminution du pouvoir oxydant. L'acide de Caro se trouvant en solution se dose au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite. L'acide de Caro décompose très rapidement l'iodure de potassium, l'acide persulfurique le décompose au contraire très lentement. Le dosage de l'acide de Caro doit être fait très rapidement, en versant la prise d'essai dans une solution d'iodure de potassium dans une centaine de cc. d'eau glacée.

Voici trois expériences propres à fixer les idées sur cette vitesse de décomposition :

Mélange	Température	$k.10^4$	Temps moyen $= \frac{Lg\ 2}{k}$
Exp. A : 300 cc. = 50 cc. H^2SO^4 à 66° B. + 13gr,71 $S^2O^8(NH^4)^2$	32°,5	10,0	301 minutes
Exp. B : 300 cc. = 25 cc. H^2SO^4 à 66° B. + 14gr,38 $S^2O^8(NH^4)^2$	42	5,91	510 —
Exp. C : 300 cc. = 50 cc. H^2SO^4 à 66° B. + 15gr,01 $S^2O^8(NH^4)^2$	42	29,8	101 —

Dans les expériences A et B conduites pendant 200 minutes, le pouvoir oxydant est resté sensiblement le même (à l'approximation des dosages près); dans l'expérience C conduite pendant 210 minutes, il a baissé de 3 0/0. Ces faits indiquent la stabilité remarquable de l'acide de Caro, en comparaison de l'acide persulfurique. La conclusion qui s'en dégage est qu'il ne faut pas espérer voir l'acide de Caro disparaître par voie chimique de l'électrolyte dans lequel il se formera. La comparaison des expériences A et C nous montre l'accélération que produit une élévation de température : 9°,5 d'élévation triplent la valeur de la constante k; donc, il faut abaisser autant que possible la température de l'électrolyte. Enfin, la comparaison des expériences B et C montre que la vitesse de décomposition croît considérablement avec la quantité d'acide sulfurique qui se trouve en solution. Cette quantité est dans l'expérience C le double que dans B, corrélativement on a $k_C = 5k_B$.

Ceci nous indique qu'il ne faudra pas acidifier l'électrolyte par des quantités trop considérables d'acide sulfurique, car, ce que nous gagnerions en diminuant la réduction cathodique, nous le perdrions par décomposition chimique;

2° *Acide de Caro.* — Cet acide ne se produit pas dans les électrolyses effectuées en milieu neutre, donc la tension nécessaire pour produire l'acide de Caro au moyen des ions $\overset{=}{SO^4}$ ou $SO^4\overset{-}{N}H^4$ est supérieure à la tension $\varepsilon = 1^v,29$, nécessaire pour transformer électrolytiquement le sulfate en persulfate. Dans une électrolyse en milieu acide, l'acide de Caro proviendra uniquement de transformations chimiques, il ne se produira pas électrolytiquement. Müller admet que sa disparition est d'ordre purement électrochimique; l'ion $\overset{=}{SO^5}$ transporte le courant à l'anode, perd sa charge et se détruit :

$$\overset{=}{SO^5} + H^2O + 2\,F = \overset{=}{SO^4} + 2\,(\overset{+}{H}) + O^2$$

Et, en fait, l'étude cinétique nous montre que l'acide de Caro est beaucoup trop stable pour disparaître par décomposition chimique. Cet acide de Caro joue donc un rôle doublement nuisible; d'une part il ne se forme que parce qu'une partie du produit préparé se décompose; d'autre part, sa disparition est aussi fâcheuse que sa formation, car elle produit une perte en courant. Müller, en électrolysant des solutions d'acide sulfurique de densités comprises entre 1,3 et 1,5, est arrivé à avoir des teneurs en acide de Caro telles que le rendement tombait à zéro.

Il existe trois façons d'éviter les pertes dues à l'acide de Caro. La première, la plus simple, n'est guère explicitée dans la littérature électrochimique concernant la question : c'est d'opérer à basse température, de façon à éviter la décomposition du persulfate. Les deux autres façons, étudiées par Müller, consistent à ajouter des composés étrangers à l'électrolyte : soit pour relever le potentiel anodique, soit pour détruire par voie chimique l'acide de Caro formé :

a) *Composés qui relèvent le potentiel anodique.* — Müller et Schellhaas indiquent que l'addition d'acides fluorhydrique ou chlorhydrique produit une élévation du potentiel anodique et que cette élévation coïncide avec une augmentation du rendement. Dans ces conditions, ce relèvement du potentiel aurait pour effet d'empêcher les ions $\overset{=}{SO^5}$ de transporter le courant et d'aller se décomposer à l'anode. Le brevet américain cité plus haut indique

les ions $\overline{ClO^4}$ et $\overline{\overline{Cr^2O^7}}$ comme susceptibles de produire ce relèvement;

b) *Substances qui détruisent chimiquement l'acide de Caro.* — Müller et Schellhaas indiquent l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux, ces deux composés s'oxydent en acide sulfurique. Teichner et Askenasy indiquent et brevètent pour cet effet les sulfites, les bisulfites et l'acide chlorhydrique. Deux autres brevets allemands indiquent l'emploi des composés cyanés simples ou complexes. Ils ne disent, du reste, pas quel est l'effet produit, mais comme ils indiquent de faire ces additions d'une façon continue, il est probable que ces composés cyanés agissent pour réduire l'acide de Caro. J'ai constaté que le sulfocyanate de potassium était décomposé, une addition de ce produit arrête presque complètement le dégagement d'hydrogène.

Je crois toutefois qu'on a attaché une trop grande importance à l'acide de Caro. Nous verrons plus loin qu'il n'est pas avantageux d'utiliser des liqueurs plus acides que les solutions de sulfate acide d'ammoniaque. Voici une électrolyse.

Électrolyse IX

Électrolyte : 100 cc. d'une solution saturée de sulfate acide d'ammoniaque.

I = 6 amp.; $t = 28°$; température assez élevée, donc favorable à la formation de l'acide de Caro.

Anode Pt : $D_A = 86$ A/dm². Catode Pt : $D_C = 1000$ A/dm².

Temps (en minutes)	Q (en A. H.)	SO^5H^2 formé (en grammes)
45	4,5	0,276
65	6,5	0,595
80	8,0	0,704
95	9,5	0,893
105	10,5	1,02

Le persulfate formé était d'environ 28 grammes;

3° *Influence des densités de courant, de la concentration en sulfate d'ammoniaque, des ions $\overline{Cl}$.*

Électrolyse X

Électrolyte : mélange de 90 cc. de sulfate d'ammoniaque à 0gr,45 cc. et de 30 cc. d'acide sulfurique à 66° B.

Anode Pt : $D_A = 86$ A/dm²; I = 6 amp.

Catode Pt : $D_C = 250$ A/dm²; $t = 22°$.

Chaque quart d'heure, addition de 1 cc. d'acide sulfurique, afin de maintenir la même acidité à l'électrolyte.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
4	6,7	44,47	17,3	97,6	80.3
24	6,45	41,4	21,5	88,5	67,0
44	6,4	41,1	22,1	87,1	65.0
67	6,3	41,0	24,6	85,4	60,8
109	6,3	41,5	30,0	83,9	53,9
132	6,3	39,5	32,5	75,6	43,1
159	6,3	38,6	34,3	75,4	41,1
180	6,35	36,0	37,1	67,5	30,4

Cette expérience nous montre qu'en milieu acide, il ne faut pas espérer obtenir des rendements aussi élevés qu'en milieu neutre. Le dégagement d'oxygène croît d'une façon continue, il est plus considérable que dans la méthode au chromate. De même, la quantité d'hydrogène absorbée pour réduire le persulfate croit jusqu'à 33 0/0 dans 3 heures. Sous l'influence de ces deux facteurs le rendement instantané tombe finalement à 30 0/0.

Nous allons essayer de relever ce rendement, d'une part en améliorant le rendement anodique : cela en ajoutant des ions $\overline{Cl}$ à la solution; d'autre part, en diminuant la réduction cathodique : cela en utilisant une plus grande densité cathodique de courant.

Électrolyse XI

Électrolyte : mélange de 90 cc. de sulfate d'ammoniaque à 0gr,45 cc. et de 30 cc. d'acide sulfurique à 66° B.

Anode (la même que dans X) : $D_A = 86$ A/dm²; $I = 6$ amp.

Cathode Pt : $D_C = 1000$ A/dm²; $t = 25°$.

Chaque quart d'heure, addition de 1 cc. d'acide sulfurique.

Au début, addition de 0gr,2 de chlorure d'ammonium. Il en sera ajouté 0gr,1 chaque demi-heure.

Temps (en minutes)	Teusion aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 6/0
3	8,2	46,4	17,8	100	82,2
19	7,75	43,3	18,9	94,0	75,1
41	7,7	42,4	19,7	91,7	72,0
64	7,5	41,86	21,1	89,4	68,3
84	7,5	42,1	22,6	89,3	66,7
103	7,5	42,3	23,3	88,6	65,3
126	7,5	42,0	22,2	89,3	87,1
151	7,5	40,5	27,1	83,3	56,2
180	7,5	40,3	30,1	81,7	51,6

La comparaison des expériences 10 et 11 montre très nettement l'heureuse influence d'une élévation de la densité cathodique de courant. Cette diminution de la surface cathodique a produit une augmentation de résistance qui se traduit par une élévation de température. Malgré cette circonstance défavorable pour l'électrolyse 11, le rendement anodique est bien meilleur que le R_A de l'expérience 10, cela grâce à la présence des ions $\overline{Cl}$.

Expérience XII

Electrolyse de 140 cc. de solution saturée de sulfate acide d'ammoniaque.

Composition : 100 cc. = 58gr,8 ; $SO^4(NH^4)^2$ + 44 gr. ; H^2SO^4 + 44 gr. ; H^2O.

Cette solution est notablement plus riche en acide sulfurique et en sulfate d'ammoniaque que toutes les solutions utilisées jusqu'ici. Le persulfate a commencé à apparaître sous forme solide au bout de 36 minutes, mais il n'a pas déposé.

L'électrolyte est devenu une bouillie épaisse offrant une grande résistance au passage du courant.

Anode (la même que dans X et XI) Pt : $D_A = 86$ A/dm²; $I = 6$ amp.

Catode Pt : $D_C = 1000$ A/dm²; $t = 28°$.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
10	9,3	45,22	14,0	100	86,0
36	8,8	41,4	16,1	90,4	74,3
54	8,8	42,0	19,5	90,9	71,4
79	8,8	42,77	20,6	90,1	69,5
102	8,9	41,9	23,9	88,6	64,7
125	8,8	42,3	27,0	87,4	59,8
132	Addition de quelques gouttes d'HCl.				
142	8,9	42,6	23,9	90,1	66,2
165	8,8	42,7	28,2	87,9	59,7
180	8,8	42,6	30,3	86,8	56,5

Dans cette expérience 12, le rendement cathodique est meilleur que dans l'expérience 11. Les densités cathodiques étant égales dans les deux expériences, il faut attribuer cette augmentation au fait suivant : dans l'expérience 12, le persulfate se formant dans une solution très riche en acide sulfurique et en sulfate d'ammoniaque, a déposé très rapidement. La solution 12 a été plus rapidement saturée en persulfate que la solution 11. Lesrendements anodiques de 12 valent ceux de 11 et dépassent ceux de 10, et pourtant, de ces trois expériences, l'électrolyse 12 réunissait les meilleures conditions pour la formation de l'acide de Caro : grande

teneur en acide sulfurique, température élevée. La cause de ce bon rendement anodique doit tenir à la grande concentration du sulfate d'ammoniaque : concentration favorisant l'ionisation suivant l'équation :

$$SO^4(NH^4)^2 \rightarrow SO^4\overline{NH^4} + \overset{+}{NH^4}$$

et par suite la réaction :

$$2(SO^4\overline{NH^4}) + 2F = S^2O^8(NH^4)^2$$

4° *Electrolyse conduite en présence de ferrocyanure de potassium.* — L'addition de composés cyanés est indiquée — en même temps que revendiquée — par les brevets allemands 205067 et 205068, pris par la *Vereinigte Chemische Werke A. G. Charlottemburg.* Ces brevets n'indiquent pas quelle est l'influence des composés cyanés. J'ai dit plus haut que ces additions devaient avoir pour but de détruire l'acide de Caro formé. En 1911, Blumer (1) prétendit avoir vérifié les résultats annoncés dans les deux brevets en question. Il est malheureusement impossible de tirer la moindre conclusion de ce travail, son auteur ayant oublié de dire quel sulfate il électrolysait. Blumer cite quelques rendements, mais néglige d'indiquer ses conditions expérimentales. Sur l'action du ferrocyanure de potassium, il dit simplement entre parenthèses : formation de diaphragme artificiel dans la solution; c'est dire qu'il laisse le lecteur dans l'ignorance absolue de la nature du diaphragme artificiel dont il signale la formation. J'ai donc été conduit à étudier l'électrolyse des solutions de sulfate d'ammoniaque en présence de composés cyanés, et plus particulièrement en présence de ferrocyanures. En utilisant une cathode en nickel, il se forme sur cette cathode un précipité de ferrocyanure de fer. Ce précipité ne se forme bien que sur une cathode en nickel. Comme autres cathodes, j'ai essayé le fer, le cuivre, le platine, l'aluminium; le dépôt n'a voulu se former sur aucun de ces métaux.

Cette formation de ferrocyanure de fer provient d'une réaction anodique. Le ferrocyanure de potassium est décomposé à l'anode le complexe $FeCy^6$ est détruit avec libération d'ions Fe; ceux-ci se combinent au ferrocyanure non détruit pour donner un précipité de ferrocyanure de fer qui va se plaquer contre la cathode, si celle-ci est en nickel. Il est facile de montrer ce fait : il suffit de séparer les liquides anodique et cathodique au moyen d'un vase

(1) *Zeit. f. Elektroch.*, 1911, t. 17, p. 965.

poreux, dès que le courant passe, on voit la liqueur anodique prendre la teinte bleu de Prusse, caractéristique du ferrocyanure de fer, tandis que la liqueur cathodique reste incolore. Ce diaphragme — disons-le tout de suite — au contraire du diaphragme à l'oxyde de chrome, n'empêche pas complètement la réduction du composé formé. Il ne faut pas trouver ce fait surprenant, car, tandis que le diaphragme à l'oxyde de chrome se fait d'une façon électrochimique, le diaphragme au ferrocyanure de fer se fait d'une façon mécanique : par dépôt. Cette formation de ferrocyanure de fer ne se fait que lorsque l'électrolyte est acide. Si ce dernier est alcalin, les ions $FeCy^6$ sont complètement détruits et l'électrolyte renferme en suspension un précipité marron qui est probablement formé par de l'hydrate ferrique. L'expérience m'a montré que le rendement en hydrogène (rendement cathodique) augmentait lorsqu'on électrolysait des solutions dont la teneur en acide sulfurique allait en croissant. Lorsque cette teneur ne dépasse pas 10 0/0, le dégagement d'oxygène est relativement faible, d'environ 10 0/0 seulement. Ici aussi, on doit opérer avec une densité cathodique élevée. Je me bornerai à citer deux expériences comparables aux exp. 10, 11, 12, pour montrer les améliorations dues aux additions de ferrocyanure.

Expérience XIII

Électrolyte : 90 cc. de sulfate d'ammoniaque à $0^{gr},45$ cc. + 30 cc. d'acide sulfurique à 66° B.

Anode Pt : $D_A = 89$ A/dm²; $I = 6$ amp.

Catode Ni : $D_C = 600$ A/dm²; $t = 21°$.

De temps à autre il a été fait des additions de ferrocyanure . $0^{gr},5$ en tout.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
4	7,6	45,0	12,5	100	87,5
28	7,9	45,7	18,8	100	81,2 Dépôt
64	8,15	46,4	26,5	97,6	70,1
100	7,8	46,0	30,8	94,7	63,9
133	7,6	45,1	28,6	93,7	65,1
164	7,3	44,3	29,2	91,6	62,4
180	7,3	46,0	32,9	93,7	60,8

Pour les rendements anodiques, nous comparerons cette expérience à l'électrolyse n° 10, nous voyons que l'addition de ferrocyanure augmente le rendement anodique. Le rendement cathodique est également augmenté; pour le voir, il suffit de

comparer avec l'expérience n° 11, qui est effectuée avec une D_c supérieure à la D_c de l'expérience 13. Tandis que dans le n° 11 le rendement cathodique était tombé à 81 0/0 au bout de 3 heures, il s'est maintenu à 93 0/0 au bout du même laps de temps dans l'expérience 13.

Expérience XIV

Électrolyte : 140 cc. de sulfate acide d'ammoniaque de même composition que XII. Additions de ferrocyanure.
Anode Pt : $D_A = 86$ A/dm²; $I = 6$ amp.
Catode Ni : $D_C = 600$ A/dm²; $t = 27°$.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes	Gaz dégagé par minute (0° et 760mm)	R_0 0/0	R_C 0/0	R 0/0
11	8,65	43,7	12,7	98,4	85,7
32	8,2	42,8	14,1	95,3	81,2
47	8,3	43,3	15,1	95,8	80,7
69	8,7	45,0	19,9	97,7	77,8
89	8,5	44,6	20,5	96,9	76,4
111	8,4	44,9	22,2	97,1	74,9
129	8,4	44,8	21,0	97,0	76,0
149	8,4	44,8	21,7	96,3	74,6

Le relèvement R_c qui s'est produit en cours d'expérience tient à ce qu'au début le diaphragme de ferrocyanure s'était mal formé, la liqueur était vert clair. La comparaison avec 12 est en faveur de notre dernière expérience, surtout au point de vue du rendement cathodique qui est excellent. Le rendement anodique est également meilleur dans 14 que dans 12;

5° *Conclusions.* — Comme nous venons de le voir, la préparation électrolytique du persulfate d'ammoniaque peut être conduite soit en milieu acide, soit en milieu neutre. La méthode au chromate est celle qui, indiscutablement, donne les meilleurs rendements (80 à 85 0/0); elle n'est cependant pas à conseiller, nous avons vu pourquoi : elle est d'une conduite délicate, car le diaphragme peut se détruire très facilement et la conséquence est une chute énorme de rendement. Les deux seuls procédés qui permettent de contrôler l'électrolyse sont : ou de recueillir les gaz dégagés, ou bien de mesurer le potentiel de la cathode; c'est dire qu'une surveillance continuelle est nécessaire.

L'électrolyse en milieu acide donne des rendements légèrement inférieurs, mais elle est préférable à la méthode au chromate pour plusieurs raisons :

a) Sa conduite est facile et ne demande pas de surveillance spéciale;

b) Le persulfate d'ammoniaque dépose rapidement.

Nous avons vu que cette électrolyse pouvait s'effectuer avec ou sans additions de ferrocyanure, et que ces additions augmentaient le rendement. Cependant, la méthode au ferrocyanure présente un inconvénient grave : elle donne un persulfate coloré en bleu par le ferrocyanure de fer, et qu'il est très difficile de purifier. En effet, on ne peut guère laver le persulfate d'ammoniaque, sa solubilité étant trop considérable. Donc, en dernière analyse, si on veut du persulfate pur, il est préférable d'effectuer l'électrolyse sans additions de ferrocyanure.

Les conditions nécessaires pour avoir un bon rendement sont les suivantes :

1° Opérer à basse température;

2° Utiliser des solutions assez riches en acide sulfurique. La composition du sulfate acide d'ammoniaque convient bien. Toutefois, ne pas dépasser l'acidité de ce composé;

3° Utiliser une anode en platine neuve, de façon à avoir un bon rendement anodique, en pratique ne pas descendre au-dessous d'une densité anodique de courant de 50 A/dm². Ajouter un peu d'ions $\overline{Cl}$;

4° Utiliser une cathode en platine et opérer avec une densité cathodique de courant aussi grande que possible, c'est là un point capital.

En observant ces conditions, on peut espérer obtenir des rendements en courant voisins de 70 à 75 0/0.

(Laboratoire d'électrochimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse).

N° 144. — Sur la préparation et les propriétés de quelques sels organiques urauiques et en particulier des benzoates et salicylates d'uranyle; par G. COURTOIS.

(30.9.1923.)

Au cours d'un travail d'ensemble (1) sur les sels organiques uraniques préparés par action de l'hydrate uranique UO^3H^2O sur les acides organiques en solution aqueuse ou alcoolique, nous avons étudié les dérivés suivants :

1° Groupe des monoacides à fonction simple de la série grasse

(1) G. Courtois. Étude sur les sels organiques d'uranyle, *T. D. U.*, Faculté de Pharmacie de Paris, 1914.

et aromatique (formiate, acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, valérianate, isovalérianate, benzoate);

2° Groupe des monoacides à fonction complexe (acide-alcool, acide-phénol) : glycolate, lactate, quinate, salicylate;

3° Groupe des diacides à fonction simple (oxalate, malonate, succinate);

4° Groupe des polyacides à fonction complexe (tartrate, citrate).

Pour chacun de ces sels, nous avons déterminé ses différents états d'hydratation, recherché l'existence des sels acides, des sels basiques, mis en évidence l'action de l'eau : 1° à froid et à chaud, 2° à la lumière et à l'obscurité.

Pour la plupart d'entre eux, l'ensemble des résultats obtenus a déjà fait l'objet de publications succinctes (1, 2, 3); les benzoates et salicylate d'uranyle n'ayant donné lieu à aucune communication de notre part, nous rassemblerons ci-dessous les observations faites sur la préparation, la composition et les propriétés de ces deux composés.

Benzoate d'uranyle.

Ce sel a été préparé en solution par C. Dittrich (4), mais n'a jamais été isolé.

L'acide benzoïque et le benzoate d'uranyle étant d'une faible solubilité dans l'eau, nous avons été conduit pour la préparation de ce composé à l'étude de plusieurs milieux (aqueux, alcoolique).

Préparation en milieu aqueux. — La préparation en milieu aqueux par action d'un excès d'acide benzoïque sur le monohydrate d'uranyle permet d'obtenir, suivant que l'on est en solution diluée ou concentrée, soit le benzoate neutre d'uranyle anhydre soit le benzoate acide. Voici d'ailleurs comment nous opérons : d'une part, dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, nous délayons 10 gr. de monohydrate uranique UO^3H^2O dans 1000 cc. d'eau distillée. D'autre part, dans 2000 cc. d'eau nous dissolvons 30 gr. d'acide benzoïque pur. Lorsque la température de l'eau s'élève à 80° environ dans les deux récipients, nous versons rapidement la solution acide dans la capsule contenant l'oxyde tout en agitant continuellement. La dissolution se fait petit à petit et ne

(1) G. Courtois. Sur le formiate d'uranyle, *B. S. C.*, 1913, t. 13, p. 449.

(2) G. Courtois. Sur quelques sels organiques uraniques des monoacides de la série grasse, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1511.

(3) G. Courtois. Sur le glycolate, le lactate d'uranyle et sur quelques sels d'uranyle des polyacides de la série grasse, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1588.

(4) C. Dittrich, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1899, t. 29, p. 449.

tarde pas à être complète. La concentration est effectuée au bain-marie jusqu'à 800 cc. environ. Pendant cette opération le benzoate cristallise et se dépose exempt d'acide benzoïque.

A ce moment, nous décantons la liqueur restante et nous l'abandonnons à la cristallisation.

Le benzoate qui s'est formé pendant la concentration de la liqueur, a été essoré, séché convenablement à l'air et placé jusqu'à poids constant dans un dessiccateur à acide sulfurique. La solution, abandonnée à la cristallisation, laisse déposer la plus grande partie du benzoate ainsi que l'acide benzoïque en excès. Le mélange essoré et séché à l'air a été privé à froid de son acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine pure et anhydre qui est sans aucune action sur le benzoate (la quantité de benzine à employer est d'environ quinze fois le poids d'acide en excès). Le résidu de cette opération a été recueilli, séché à l'air, puis maintenu comme le précédent pendant 24 heures dans l'air sec.

Nous avons obtenu ainsi deux produits que nous avons analysés par combustion et par calcination directe à l'air :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2$
C 0/0.....	32.52	32.67	32.78
H 0/0.....	2.03	1.99	1.95
U^3O^8 0/0.....	54.67	54.62	54.86

La préparation précédente nous donne donc le benzoate d'uranyle anhydre de formule : $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2$.

Si, dans l'opération précédente, nous poussons plus loin la concentration, nous voyons, lorsque le volume de la solution est d'environ 400 ou 500 cc., apparaître des croûtelles cristallines à la surface du liquide. Jusque-là, il ne s'est déposé que du benzoate anhydre. Le liquide décanté à ce moment étant réduit à 200 cc. laisse déposer à son tour un produit qui, essoré, séché convenablement et lavé à la benzine anhydre, est constitué par du benzoate acide.

C'est encore le même sel acide mais mélangé d'un gros excès d'acide benzoïque libre qui cristallise par refroidissement du liquide surnageant.

Les analyses suivantes établissent sa composition :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^6H^5.CO^2H$
C 0/0.....	39.29	39.48	39.72
H 0/0.....	2.60	2.61	2.52
U^3O^8 0/0.....	44.30	44.22	44.31

Le benzoate anhydre en milieu aqueux saturé d'acide benzoïque cristallise donc avec une molécule d'acide benzoïque pour donner le sel acide de formule : $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^6H^5.CO^2H$.

Préparation en milieu alcoolique. — Le procédé de préparation que nous venons de donner exige des récipients très grands et donne une faible quantité de produit. On rémédie à cet inconvénient en employant l'alcool comme dissolvant. En effet, ce dernier dissout facilement l'acide benzoïque et le benzoate d'uranyle y est aussi très soluble. 10 gr. d'oxyde uranique sont délayés dans 60 cc. d'alcool à 90° auxquels on ajoute 60 cc. d'une solution alcoolique contenant 15 gr. d'acide benzoïque.

On évapore au bain-marie jusqu'à 40 cc. et l'on abandonne au refroidissement. Le dépôt cristallin qui se forme, traité comme précédemment présente la composition suivante :

	1°	2°	Calculé pour $C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$
C 0/0.....	33.98	34.09	34.37
H 0/0.....	2.89	2.92	2.86
U^3O^8 0/0.....	50.08	50.12	50.34

En milieu alcoolique concentré, le benzoate cristallise donc avec une molécule d'alcool et donne le composé : $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2$, C^2H^5OH.

Il est toutefois préférable d'opérer en milieu alcoolique dilué, car, dans ces conditions, la solubilité du sel étant moins grande, quoique suffisante, celui-ci se dépose plus facilement et les cristaux sont mieux formés. On pourra donc délayer au bain-marie le monohydrate d'uranyle dans l'eau, dans la proportion de 10 gr. pour 70 cc. d'eau, puis ajouter l'acide benzoïque dissous dans l'alcool à 90° (15 gr. pour 120 cc.). La solution que l'on obtient est évaporée jusqu'à 90 cc. environ et abandonnée au refroidissement. Le produit qui se dépose, isolé comme précédemment, présente la même composition que le sel provenant de la préparation en milieu alcoolique concentré :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$
C 0/0.....	34.07	»	34.37
H 0/0.....	2.93	»	2.86
U^3O^8 0/0.....	50.18	50.16	50.34

Même en milieu alcoolique très dilué (10° à l'alcoomètre) c'est encore ce même composé qui se forme.

Propriétés du benzoate cristallisant avec une molécule d'alcool.

$$(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5.OH.$$

Ce composé est blanc jaunâtre, cristallisé. Il est légèrement soluble dans l'eau et sa solution saturée se maintient stable pendant quelques heures, pour laisser précipiter ensuite du benzoate anhydre et donner alors une solution saturée de benzoate. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est assez élevée; 100 cc. de solution saturée à la température de 18° en contiennent 10gr,20; cette solution est très stable à l'obscurité et abandonne par cristallisation lente de très beaux cristaux. Dans le chloroforme sa solubilité est très faible à froid, un peu plus grande à chaud (2 0/0 environ) et il cristallise de cette solution complètement privé d'alcool. Il est complètement insoluble dans la benzine, dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole.

L'éther anhydre ne le dissout pas, pas plus d'ailleurs que l'éther ordinaire; mais il y a fixation d'une demi-molécule d'éther pour une molécule de benzoate alcoolique. Cette combinaison ne perd son éther qu'au bout d'une quinzaine de jours dans le vide sulfurique en même temps qu'une très petite quantité d'alcool. Elle abandonne la totalité de son éther alcool à 100° au bout de 2 heures, et donne le sel anhydre.

Le benzoate alcoolique est pratiquement stable dans l'air sec.

Dans le vide sec, en présence d'acide sulfurique, il perd du poids d'une façon continue mais excessivement lente, ainsi que le montre le tableau suivant :

	1°	2°
Poids initial.....	1,7304	2,2430
Après 3 jours	1,7274	2,2392
— 5 —	1,7248	2,2370
— 7 —	1,7242	2,2364
— 11 —	1,7210	2,2302
— 20 —	1,7182	2,2252
— 35 —	1,7162	2,2232
Perte de poids.....	0,0142	0,0198
Soit moins de	1 0/0	1 0/0

On constate qu'après un mois de séjour dans le vide sulfurique, la perte de poids n'atteint pas 1 0/0 alors que, théoriquement, la teneur en alcool du sel est de 8,23 0/0.

Ces mêmes échantillons ont été alors maintenus à l'étuve à 100°

et pesés à intervalles de temps déterminés, nous avons obtenu les nombres ci-dessous :

	1°	2°	Teneur en alcool $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5.OH$
Après 2 heures.....	1,5880	2,1598	»
— 4 —	1,5878	2,1590	»
— 12 —	1,5876	2,1585	»
— 16 —	1,5878	2,1590	»
Perte de poids totale..	0,1426	0,1840	»
Soit 0/0	8.24	8.20	8.23

A 100° le sel est complètement privé d'alcool après 2 heures et il ne se modifie plus à cette température.

Benzoate cristallisant avec 2 molécules d'éther.

$$(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2([C^2H^5]^2O).$$

Nous avions remarqué que lorsqu'on agite une solution concentrée de benzoate en présence d'un léger excès d'éther, celui-ci dissout d'abord une certaine quantité du sel, puis laisse précipiter après quelques instants de repos au niveau de séparation des deux liquides de très beaux cristaux jaunes. Ces cristaux contiennent de l'éther. Pour en préparer une quantité suffisante, nous opérons de la façon suivante : Une solution aqueuse de benzoate d'uranyle préparée, comme nous l'avons indiqué au début de l'étude de ce sel, par action de UO^3H^2O sur l'acide benzoïque en excès, est refroidie rapidement sous un courant d'eau, additionnée aussitôt de 2 à 3 cc. d'éther pour 100 et abandonnée à elle-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps on trouve la solution complètement décolorée, et tout le benzoate d'uranyle souillé de trace d'acide benzoïque est rassemblé au fond du récipient. Nous décantons la liqueur, nous lavons rapidement le produit restant avec quelques centimètres cubes d'éther, nous l'essorons et le faisons sécher à l'air.

Nous obtenons ainsi un corps jaune, bien cristallisé, contenant une forte proportion d'éther qu'il ne perd que lentement à l'air, ce qui nous a permis d'effectuer l'analyse de ce composé; par combustion nous avons eu la teneur en carbone et hydrogène, une calcination directe à l'air nous a donné celle en U^3O^8 ; nous avons trouvé :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2[(C^2H^5)^2O]$
C 0/0.....	39.27	39.42	39.97
H 0/0.....	4.49	4.51	4.54
U^3O^8 0/0.....	42.72	42.45	42.56

Le produit analysé est constitué par le sel anhydre cristallisant avec deux molécules d'éther de formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2$, $2([C^2H^5]^2O)$.

Nous avons aussi, pour ce composé, étudié la perte de poids dans l'air sec et nous donnons dans le tableau ci-dessous les nombres obtenus, ce qui permet de juger de la stabilité de ce composé :

	Dessicateur à SO^4H^2	
	1°	2°
Poids initial.....	1,7000	2,0393
Après 48 heures.....	1,5240	1,8520
— 4 jours.....	1,5095	1,8308
— 8 —	1,5010	1,8120
— 12 —	1,4952	1,8046

Dans le vide sulfurique, la perte d'éther se continue plus rapide et devient totale en une huitaine de jours.

	1°	2°	Teneur pour 100 en éther du composé $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2[(C^2H^5)^2O]$
Après 24 heures.....	1,4584	1,6948	»
— 3 jours.....	1,3372	1,6224	»
— 4 —	1,3184	1,5966	»
— 6 —	1,3062	1,5909	»
— 10 —	1,3060	1,5908	»
Perte totale de poids..	0,3940	0,4485	»
Soit 0/0.....	23.17	21.99	22.40

Cette combinaison mise à l'étuve à 100° pendant 2 heures abandonne la totalité de son éther pour donner le sel anhydre.

Le sel éthéré a les mêmes dissolvants que le sel alcoolique, il est insoluble dans l'éther anhydre ainsi que dans l'éther ordinaire.

Propriétés du benzoate anhydre.

En dehors du procédé de préparation signalé plus haut, le benzoate anhydre peut être obtenu par la dissociation des combinaisons éthérée ou alcoolique dans les diverses conditions énoncées dans l'étude de ces deux corps.

Selon son procédé de préparation, le benzoate d'uranyle anhydre a une couleur d'un jaune plus ou moins pâle, il est peu soluble dans l'eau : 1 litre de solution saturée à + 18° en contient 3gr,20 et cette solution laisse déposer à la longue un sel basique. Il est assez soluble dans l'alcool éthylique, très soluble dans l'alcool

méthylique, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques. Avec l'éther, il forme sans se dissoudre une combinaison éthérée relativement stable à la température ordinaire et que nous avons déjà étudiée. Une solution de benzoate cristallisant à basse température donne un hydrate instable à la température ordinaire sur lequel nous reviendrons plus loin. Il est stable à l'étuve à 100°; à 150° il commence à se décomposer, mais excessivement lentement. Au rouge, il laisse, comme résidu, un oxyde vert constitué par l'oxyde U^3O^8.

Les solutions aqueuses de benzoate d'uranyle laissent déposer à la longue, lorsqu'elles sont concentrées, une petite quantité d'un sel basique aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

Une solution concentrée exposée à la lumière solaire ne donne nullement de composé violet comme nous l'avons constaté pour tous les sels que nous avons signalés jusqu'ici; elle s'y conduit de la même façon qu'à l'obscurité et abandonne peu à peu un précipité jaune de sel basique.

En solution saturée dans l'alcool éthylique, la décomposition à la lumière solaire se fait rapidement en laissant déposer un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique devenant jaune par lavage à l'eau en présence de l'air. La réaction n'est pas complète.

A chaud, les solutions aqueuses s'hydrolysent rapidement et, là encore, il y a formation de sel basique que nous avons pu isoler et analyser.

Des solutions concentrées au bain-marie laissent précipiter petit à petit un produit jaune cristallin constitué par un mélange de benzoate anhydre et de sel basique, d'autant plus riche en sel basique que l'action de la température a été plus prolongée. Nous avons recueilli ce précipité, nous l'avons lavé à l'alcool pour le priver de benzoate soluble, puis séché dans un dessiccateur à acide sulfurique. Nous y avons dosé le carbone et l'hydrogène par combustion et pesé l'uranium à l'état de U^3O^8 par calcination directe à l'air :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$
C 0/0.....	20.17	20.32	20.56
H 0/0.....	1.49	1.52	1.46
U^3O^8 0/0.....	68.89	68.93	68.82

Le produit de l'hydrolyse au bain-marie lavé à l'alcool pour le priver entièrement de sel soluble est donc constitué par le sel basique de formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$.

Les solutions de benzoate d'uranyle maintenues entre une

demi-heure et une heure à l'ébullition présentent une hydrolyse plus marquée en donnant encore le même composé. Le précipité provenant de cette opération n'abandonne rien à l'alcool, il est donc complètement privé de benzoate anhydre. Nous avons dosé dans ces produits simplement l'uranium par calcination directe à l'air :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$
Poids initial.....	0,5046	0,2355	»
U^3O^8 trouvé.....	0,3490	0,1625	»
U^3O^8 0/0.....	69.15	69.00	68.82

Si l'ébullition dure plus longtemps, ce composé peut perdre une petite quantité d'acide pour devenir de plus en plus basique.

Benzoate à 2 H^2O.

Pour l'obtenir, on prend une solution concentrée à chaud qu'on refroidit aussi rapidement que possible, de manière que la cristallisation s'effectue à une température inférieure à 5°. L'essorage du produit doit également être effectué au-dessous de cette température; cet hydrate est en effet fort peu stable à la température ordinaire.

Nous avons, d'une part, déterminé sa teneur en eau par déshydratation dans l'air sec :

	1°	2°	Teneur théorique pour 100 en eau du dihydrate
Poids de l'hydrate....	0,8720	0,7674	»
Perte de poids.....	0,0549	0,0492	»
Eau 0/0.....	6.30	6.41	6.56

D'autre part, le dosage directe de l'uranium par calcination à l'air nous a donné :

	1°	2°	Théorique pour le dihydrate
U^3O^8 0/0.....	51.43	51.51	51.26

Ce sel est donc bien l'hydrate à 2 H^2O de formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2$, $2H^2O$. Il perd rapidement son eau à la température ordinaire en donnant le sel anhydre. Il est soluble dans l'éther anhydre, mais la solution obtenue laisse rapidement précipiter d'elle-même, à la température ordinaire, la combinaison éthérée de benzoate anhydre que nous avons déjà étudiée. C'est ce dihydrate qui existe dans les solutions aqueuses de benzoate à la température ordinaire ainsi que le prouve la solution éthérée instable que l'on obtient lorsqu'on agite celles-ci avec un petit excès d'éther.

Benzoate acide. — $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$.

1° Nous rappellerons que ce sel prend naissance dans la cristallisation des eaux-mères provenant de la préparation du benzoate anhydre.

2° Nous avons aussi cherché à l'obtenir par action directe de l'oxyde UO^3H^2O sur l'acide benzoïque fondu et bouillant. Nous avons, pour cela, dissous dans une fiole d'Erlénmeyer 2 gr. de UO^3H^2O dans 35 gr. d'acide benzoïque fondu et bouillant et nous avons maintenu l'action de la chaleur jusqu'à solution totale. Après avoir coulé le produit, nous l'avons laissé refroidir.

La masse obtenue est homogène, examinée au microscope, on y voit des aiguilles d'acide benzoïque entourant des cristaux en losange de benzoate. Pour isoler le benzoate nous avons dû éliminer l'acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine à froid (environ 500 cc.), le produit obtenu a été analysé par combustion et calcination directe à l'air :

	1°	2°	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$
C 0/0.....	39.22	»	39.71
H 0/0	2.58	»	2.52
U^3O^8 0/0.....	43.98	44.19	44.31

Ceci nous montre que dans ce cas encore, nous avons obtenu le sel acide de même formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$.

Ce sel acide est dissocié par l'eau dans laquelle il se dissout en petite proportion, il est insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther anhydre, qui le dissocie en lui enlevant son acide benzoïque.

Benzoate basique. — $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$.

Ce sel se forme par hydrolyse à chaud d'une solution de benzoate neutre d'uranyle soit à la température du bain-marie soit à l'ébullition, ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Ce sel est jaune, cristallisé. Il est insoluble dans l'eau froide, l'eau chaude le dissocie en donnant finalement l'oxyde d'uranyle; il est de même insoluble dans l'alcool froid, mais à chaud il y est aussi dissocié.

En résumé, nous sommes parvenu à préparer d'abord le benzoate neutre d'uranyle, sel parfaitement stable à 100°. D'autre part, nous avons obtenu l'hydrate à deux molécules d'eau, mais ce composé est instable à la température ordinaire. Le sel anhydre

fournit par contre avec l'alcool et l'éther des combinaisons stables à la température ordinaire. La première, répondant à la formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$, ne perd son alcool que très lentement dans le vide sulfurique. La seconde correspond à la composition suivante : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2([C^2H^5]^2O)$ elle n'abandonne entièrement son éther qu'après un séjour d'une dizaine de jours dans le vide sec.

Les solutions aqueuses sont hydrolysées soit à froid soit à chaud. A froid, cette action de l'eau est lente, à chaud elle est rapide et, dans ces conditions, nous avons pu caractériser la formation d'un sel bàsique de formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$.

Enfin nous avons obtenu un sel acide de formule :

$$(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$$

Dans l'étude de ce benzoate, ce qui nous a surtout frappé et paru intéressant est la stabilité des combinaisons alcoolique et éthérée alors que celle de l'hydrate que nous avons isolé est très faible.

Salicylate d'uranyle.

Dittrich a préparé des solutions de ce sel et a signalé que celles-ci étaient de couleur rouge.

Préparation. — On chauffe dans une capsule placée au bain-marie 15 gr. d'hydrate uranique UO^3H^2O pur et 15 gr. d'acide salicylique avec 3 litres d'eau distillée. L'oxyde se dissout petit à petit et finalement il se forme une solution rouge. Celle-ci, concentrée à la température du bain-marie jusqu'à moitié de son volume initial, laisse déposer pendant cette cristallisation à chaud un composé jaune orangé. Ce produit isolé aussitôt, séché convenablement à l'air, a été analysé par combustion et calcination à l'air.

	1°	2°	Calculé pour $\left(C^6H^4<^{OH}_{CO^2}\right)^2UO^2$
C 0/0.....	30.56	30.61	30.85
H 0/0.....	1.93	1,94	1.83
U^3O^8 0/0.....	51.48	51.59	51.63

Ce sel correspond à la formule d'un salicylate neutre anhydre :

$$\left(C^6H^4<^{OH}_{CO^2}\right)^2UO^2$$

La solution-mère de couleur rouge restant est abandonnée au

refroidissement, il se dépose d'abord une grande quantité d'un produit rougeâtre, puis à température un peu plus basse vers 50° des cristaux jaunes. L'ensemble de ce précipité laissé en contact des eaux-mères à la température ordinaire se transforme intégralement, après 24 heures ou 48 heures au plus, en de très beaux cristaux jaunes complètement exempts d'acide salicylique, l'excès d'acide restant en solution. Ces cristaux, isolés et séchés à l'air, présentent la composition suivante :

	1°	2°	Calculé pour $\left(C^6H^4<^{OH}_{CO^2}\right)^2UO^2,2H^2O$
C 0/0.....	28.82	28.85	28.94
H 0/0.....	2.49	2 50	2.41
U^3O^8 0/0.....	48.42	48.51	48.43

Le sel ainsi obtenu répond donc à la formule d'un salicylate neutre dihydraté :

$$\left(C^6H^4<^{OH}_{CO^2}\right)^2 UO^2,2H^2O$$

Salicylate d'uranyle anhydre.

Le sel anhydre est jaune orangé. Il se présente sous forme de petites lamelles cristallines. Il est faiblement soluble dans l'eau en donnant lentement une solution rouge peu foncé; dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique il se dissout dans d'assez grandes proportions mais assez lentement. Il est insoluble dans l'éther anhydre, dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole. Il est stable jusqu'à 150° sans changer de couleur.

Salicylate d'uranyle dihydraté.

Le salicylate d'uranyle dihydraté se présente en petits cristaux jaunes ayant la forme de prismes d'apparence clinorhombiques avec troncatures aux angles et réagissant sur la lumière polarisée. Il est peu soluble dans l'eau, sa solubilité à la température de 18° est de $0^{gr},52$ pour 100 cc. de solution saturée. Cette solution aqueuse est rouge orangé, chauffée à l'ébullition elle devient rouge foncé pour revenir à sa teinte primitive par refroidissement. Les alcools méthylique et éthylique la dissolvent abondamment en donnant une solution rouge rubis. Il est assez soluble dans l'éther aqueux et anhydre (2 0/0 environ) avec formation d'une liqueur faiblement colorée en jaune orange.

Ce sel dihydraté est stable dans le vide sulfurique, stable à chaud jusqu'à 90°, il commence à se déshydrater lentement vers 100° en prenant une couleur orangée, puis à 140-150° il perd de 6,20 à 6,30 0/0 de son poids, devient rouge et ne se décompose plus sensiblement à cette température (la teneur en eau du dihydrate est de 6,20 0/0); il doit se produire sous l'action de la chaleur une déshydratation accompagnée d'une légère décomposition.

Ses solutions aqueuses et alcooliques saturées sont stables à l'obscurité et à la lumière solaire. De tous les composés que nous avons étudiés, il est le seul qui présente cette curieuse particularité.

Des solutions aqueuses de salicylate d'uranyle concentrées au bain-marie se comportent exactement comme nous l'avons dit plus haut dans la préparation, bien qu'il n'y est plus ici d'acide salicylique libre.

Si la concentration est effectuée à la température de l'ébullition, la solution prend alors une couleur rouge très foncé, il y a formation d'un produit rouge dont nous poursuivons l'étude.

En résumé, nous avons réussi à préparer : 1° un salicylate anhydre coloré en jaune orangé; 2° un salicylate jaune dihydraté :

$$\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2\end{cases}\right)^2 UO^2,2H^2O$$

donnant des solutions rouges plus ou moins foncées, fait probablement dû à une faible décomposition du sel avec formation de sel basique ou uranoso-uranique très coloré. Ces composés n'avaient pas encore été obtenus.

Laboratoire de M. le Professeur Lebeau,
Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 145. — Sur la stabilité des solutions de quelques sels organiques d'uranyle à l'obscurité et à la lumière, par G. COURTOIS.

(30.9.1923.)

Dans une première note, nous avons résumé l'ensemble des recherches que nous avons poursuivies sur un certain nombre de sels organiques uraniques. Les récentes communications de M. Aloy et de ses collaborateurs (1 et 2) nous engagent à publier

(1) Aloy et Rodier, *B. S. C.*, 1920, p. 101.
(2) Aloy et Valdiguié, *C. R.*, 1923, p. 1129.

d'une façon plus complète les résultats de nos observations (1) ayant trait à la stabilité des solutions aqueuses ou alcooliques de ces composés à la lumière et à l'obscurité.

Tous les sels que nous avons préparés sont jaunes et fournissent des solutions jaunes plus ou moins fluorescentes; seul le salicylate d'uranyle fait exception à la règle. Nous l'avons obtenu sous deux formes différentes, l'une anhydre de couleur orangé, l'autre dihydratée de couleur jaune; toutes deux conduisent à des solutions de couleur rouge.

Nous avons généralement opéré sur des solutions aqueuses saturées à froid ou voisines de leur point de saturation, préparées avec des produits purs de composition parfaitement déterminées. Dans certains cas, nous avons aussi utilisé des solutions dans les alcools méthylique et éthylique.

Celles-ci ont été placées dans des éprouvettes de 150 cc. remplies aux 2/3 et bouchées sans précaution spéciale; les unes ont été maintenues à l'obscurité, d'autres à la lumière diffuse, d'autres enfin à la lumière solaire en présence d'éther ou non. Pour les expériences d'insolation, nous avons effectué, en plus, à l'abri complet de l'air, une série d'essais sur des solutions aqueuses préparées avec de l'eau privée de gaz dissous et versées dans des tubes à essai de 18 cm. de haut sur 2 cm. de large, munis d'un dispositif spécial permettant de recueillir les produits gazeux provenant de la réaction.

Les phénomènes observés pour chacun des sels étudiés dans les différents cas sont rassemblés ci-dessous.

Formiate d'uranyle. — $(H.CO^2)^2UO^2,H^2O$. (2).

A l'obscurité et à la lumière diffuse, les solutions aqueuses laissent déposer d'autant plus rapidement qu'elles sont plus concentrées un précipité blanc jaunâtre cristallisé en prismes tronqués aux angles, réagissant fortement sur la lumière polarisée, de formule : $(HCO^2)^2UO^2,H^2O$; $UO^3 2H^2O$ ainsi que l'établissent les deux analyses suivantes :

	1	2	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3 2H^2O$
C 0/0	3.23	3.38	3.43
H 0/0	1.17	1.19	1.14
U^3O^8 0/0.....	80.15	80.05	80.21

(1) Courtois, G., Étude sur les sels organiques uraniques, *T. D. U.*, 1914, Faculté Pharmacie, Paris.

(2) Courtois, G., *B. S. C.*, 1913, t. 13, p, 449.

A la lumière solaire en présence d'air, la décomposition est plus profonde. Nous avons exposé à son action : 1° une solution aqueuse à 2 0/0; 2° une solution aqueuse à 2 0/0 en présence d'un petit excès d'éther.

Ces deux solutions s'altèrent également rapidement avec apparition d'un précipité d'hydrate violet uranoso-uranique, la liqueur surnageante étant verdâtre et acide au tournesol. La transformation est loin d'être complète, car par suite de l'instabilité des solutions aqueuses de formiate, un dépôt abondant de formiate basique se produit et ce dernier n'est plus alors que très lentement transformé. Après trois mois, le précipité jaune sale a été isolé. Par exposition à l'air, il est devenu jaune pâle; versé dans l'eau bouillante, il s'y est dissous partiellement; sa teneur en uranium est donnée ci-dessous :

U^3O^8 0/0.....	80.77	80.56

Ce produit contient donc une grande quantité de formiate basique accompagné d'une petite proportion de $UO^3,2H^2O$ provenant de l'oxydation à l'air de l'hydrate uranoso-uranique.

A la lumière solaire en l'absence d'air, en opérant de façon à recueillir les gaz de la réaction, la transformation s'effectue différemment. On observe d'abord rapidement l'apparition d'un précipité blanc jaunâtre de formiate basique et le liquide verdit; dans la deuxième journée, il devient franchement vert en même temps que l'on voit apparaître quelques bulles gazeuses; puis dans les jours suivants la réaction gazeuse se continue lentement sans qu'on remarque aucune modification d'aspect du liquide; enfin, au bout d'une quinzaine de jours, il se forme un précipité vert en même temps que la liqueur se décolore. Pendant ce temps, il continue à se dégager lentement d'ailleurs une petite quantité de gaz. Au bout d'un mois, le précipité n'est constitué que d'un mélange de formiate basique uranique et de formiate uraneux. Les gaz analysés (5 cc.) sont constitués par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone avec excès de CO^2

Cette expérience montre que l'air joue une action importante, dans les deux essais précédents; en effet, il nous masque complètement la formation du sel uraneux qui se transforme au fur et à mesure en acide formique d'une part et oxyde violet hydraté uranoso-uranique d'autre part.

A l'air sous l'action de la lumière solaire, le formiate d'uranyle, en présence d'alcool méthylique, donne une solution qui laisse précipiter lentement un composé violet brun. Celui-ci s'est main-

tenu avec cette couleur pendant toute la durée de l'expérience, qui a été de quatre mois. L'alcool méthylique surnageant est incolore et nettement acide. Le précipité isolé n'est pas un oxyde uraneux mais un hydrate uranoso-uranique; en effet, une partie a été abandonnée à l'air, la couleur primitive est passée au jaune pâle en se transformant en dihydrate uranique ainsi que le montrent les deux analyses suivantes :

	1	2	Calculé pour $UO^3, 2H^2O$
U^3O^8 0/0.....	86.92	87.02	87.18

Une autre partie a été versée dans l'eau et maintenue à l'ébullition pendant une dizaine d'heures, on a obtenu finalement un produit blanc jaunâtre que l'analyse nous a permis de considérer comme étant de l'acide uranique UO^3,H^2O :

	1	2	Calculé pour UO^3,H^2O
U^3O^8 0/0.....	92.04	92.12	92.44

Ainsi donc, en solution méthylique en présence d'air, l'action réductrice de la lumière s'exerce en donnant aussi naissance à un hydrate d'oxyde violet uranoso-uranique.

Acétate d'uranyle. — $(CH^3.CO^2)^2UO,2H^2O$.

La stabilité des solutions aqueuses de ce sel a été controversée et a déterminé un certain nombre de publications.

Aloy (1), en exposant à la lumière solaire une solution d'acétate, constate qu'elle est réduite très lentement mais que cette réduction s'effectue rapidement en présence d'alcool ou d'éther en donnant naissance à un précipité violet d'hydrate d'oxyde uranoso-uranique identique à celui obtenu par Ebelmen (2) par insolation directe des solutions d'oxalate.

Zehenter (3), à la même époque, conclut à la stabilité des solutions d'acétate à l'obscurité et à leur instabilité à la lumière solaire, avec formation d'oxyde brun violet uranoso-uranique qui, par lavage à l'eau froide, se transforme en une poudre jaune de formule UO^3,H^2O, ainsi qu'à la lumière diffuse avec formation d'un acétate basique de formule : $(CH^3.CO^2)^2UO^2,UO^2(OH)^2, 3\,1/2\ H^2O$.

Bach (4), d'autre part, affirme tout d'abord leur stabilité à la

(1) Aloy, *B. S. C.*, 1900, t. **23**, p. 368.
(2) Ebelmen, *Ann. Phys. Chim.* (3), 1842, t. 5, p. 189.
(3) Zehenter, *Mon. f. Ch.*. 1900, t. **21**, p. 235.
(4) Bach, *Mon. scient.* (4), 1904, t. 7, p. 669.

lumière solaire, mais il remarque que la présence de CO^2 entraine leur réduction rapide. Euler (1), au contraire, prétend que, même en l'absence de CO^2, ces solutions sont décomposées par la lumière solaire seule. Bach (2) confirme un peu plus tard l'opinion d'Euler et détermine les conditions les plus favorables à cette action; celle-ci est d'autant plus intense et d'autant plus rapide que les solutions sont plus concentrées. Il remarque, en outre, que, dans les mêmes conditions d'éclairage et de concentration, les temps observés entre le début de l'expérience et l'apparition d'un trouble sensible de la solution sont, pour des tubes de même diamètre, d'autant plus courts que la hauteur du liquide dans ces tubes est plus élevée.

Nous avons repris l'étude de cette question dans des conditions identiques à celles décrites pour le formiate.

Les solutions concentrées ou diluées sont stables à l'obscurité. A la lumière diffuse et à la lumière solaire, il en est tout autrement.

Nous avons maintenu à la lumière diffuse, pendant deux mois, une solution concentrée d'acétate d'uranyle ; au bout de quelques jours, nous avons observé l'apparition d'un faible précipité qui a été en augmentant jusqu'au jour où nous l'avons recueilli. Ce précipité jaune pâle, séché à l'air, a été mis dans un dessiccateur à acide sulfurique à poids constant (la perte de poids a été d'ailleurs très faible, 0,35 0/0. L'analyse nous a donné les chiffres suivants :

	1	2	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2,UO^2,2H^2O,UO^3\,2H^2O$
C 0/0.....	6.22	6.32	6.42
H 0/0.....	1.94	1.93	1.87
U^3O^8 0/0.....	75.22	75.37	75.41

Le produit qui précipite dans les conditions indiquées est donc un sel basique auquel nous attribuons la formule $(CH^3CO^2)^2UO^2$, $2H^2O$; $UO^3 2H^2O$.

A la lumière solaire, l'altération de ces solutions est plus profonde. Nous avons exposé à son action plusieurs solutions concentrées et cela dans diverses conditions : 1° en présence d'un petit excès d'éther; 2° en l'absence d'éther mais au contact de l'air; 3° à l'abri complet de l'air avec une solution privée d'air dissous.

Dans tous ces cas, il se forme un précipité violet d'oxyde uranouranique, mais la réaction n'est jamais complète. La réduction la plus rapide et la plus complète se fait en présence d'éther; dans

(1) Euler, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3411.
(2) Bach, *D. ch. ch.*, 1906, t. **37**, p. 1672.

le deuxième cas, elle est assez lente à se produire; dans le troisième, elle est très retardée.

Nous avons étudié plus spécialement l'action de la lumière solaire sur les solutions aqueuses concentrées d'acétate à l'air et en son absence.

En présence d'air, elles laissent précipiter assez rapidement un produit violet qui, lavé à l'eau à la température ordinaire, devient jaune au bout de deux ou trois jours et est constitué, non par le monohydrate UO^3H^2O, mais par le dihydrate uranique ainsi que le montrent les résultats suivants :

	1	2	Calculé pour $UO^3,2H^2O$
U^3O^8 0/0.....	86.92	87.10	87.18

Ce dihydrate stable à l'air perd dans le vide sulfurique et à 100° 5,60 0/0 de son poids pour donner naissance au monohydrate UO^3,H^2O stable dans ces conditions. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux signalés par Ebelmen, au sujet de l'hydrate violet provenant de l'oxalate d'uranyle. De plus, cet hydrate violet maintenu dans l'eau bouillante pendant quelques heures se transforme en un produit jaune dont la teneur en uranium est celle du monohydrate uranique :

	1	2	Calculé pour UO^3,H^2O
UO^3 0/0.....	92.09	92.15	92.44

Les conclusions de ces expériences sont conformes aux conditions de stabilité des hydrates uraniques établis par M. Lebeau (1).

En l'absence d'air, la décomposition est très retardée; la solution se trouble rapidement, mais ne laisse déposer de l'oxyde violet que lentement.

D'autre part, la réaction gazeuse ne commence qu'au bout de quelques jours et ne s'effectue que d'une façon très lente. Au bout d'un mois, la réduction est encore très incomplète, le volume gazeux recueilli est d'environ 4 cc. Ces gaz sont constitués par un mélange d'acide carbonique et de méthane ainsi que le montre la combustion ci-dessous faite sur le gaz traité par les divers réactifs (potasse, pyrogallol, chlorure cuivreux chlorhydrique) :

	cc	Calculé pour CH^4
Volume du gaz.....	0,96	
Contraction.....	1,86	1.92
Volume du CO^2.....	0,98	0.96

(1) Lebeau, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1808.

Propionate d'uranyle. — $(C^2H^5.CO^2)^2UO^2,2H^2O$.

En solution aqueuse étendue ou concentrée, ce sel est très stable à la lumière diffuse et à l'obscurité.

A la lumière solaire, en présence d'air ou en son absence, ce sel se comporte de la même façon. Les solutions aqueuses laissent déposer rapidement un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique, en même temps qu'il y a libération d'acide propionique sans dégagement gazeux; l'acide propionique, dans la suite, subit assez lentement une décomposition plus profonde avec production assez importante (21 cc.) de gaz qui sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et d'éthane ainsi que l'établit la combustion effectuée sur le gaz soumis à l'action des divers réactifs (potasse, pyrogallol, chlorure cuivreux chlorhydrique).

	cc	Théorie pour C^2H^6
Volume du gaz.....	1,01	
Contraction.....	2,42	2.52
Volume du CO^2.....	2,05	2.02

En solution saturée, l'action réductrice peut être totale après 1 mois d'insolation, ce qui ne se produit jamais avec l'acétate. En présence d'un petit excès d'éther, elle s'accélère et est entière rapidement, même dans les solutions diluées.

Eu solution dans l'alcool méthylique, le propionate se comporte à la lumière solaire d'une façon identique au formiate; ici encore il y a formation d'un dépôt violet d'oxyde uranoso-uranique, transformable par l'action de l'air en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$ et par action prolongée de l'eau à l'ébullition en monohydrate UO^2H^2O.

Butyrate d'uranyle. — $(C^3H^7.CO^2)^2UO^2,2H^2O$.

Les solutions aqueuses de ce sel sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse, mais il n'en est pas de même à la lumière solaire.

En présence d'air ou en son absence, il y a d'abord scission en acide butyrique et hydrate d'oxyde violet. Une solution saturée se trouble très rapidement et laisse déposer dans la première journée d'insolation un abondant précipité violet, la liqueur restant étant à peine colorée. Dans cette première partie de la réaction, il n'y a pas formation de gaz en quantité appréciable, ce n'est que le lendemain que la réaction gazeuse commence lentement pour augmenter dans la suite d'une façon continue et assez rapide (15 cc.).

Au bout de deux mois, le précipité est toujours violet; lavé à l'eau froide, il donne un composé jaune pâle constitué par du dihydrate uranique. Les gaz recueillis sont constitués ici par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les isobutyrate, valérianate, isovalérianate d'uranyle, qui sont des sels neutres cristallisant aussi avec 2 mol. d'eau, donnent des solutions aqueuses se comportant comme les solutions de butyrate. La formation par insolation du précipité d'hydrate violet uranoso-uranique y est complet et d'autant plus rapide qu'on s'élève dans la série; le mélange gazeux est aussi constitué par un mélange de CO^2 et de carbures d'hydrogène saturés.

Benzoate d'uranyle. — $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,2H^2O$.

Les solutions aqueuses saturées de benzoate laissent déposer à la longue une petite quantité d'un sel basique jaune aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

De telles solutions exposées à la lumière solaire ne donnent nullement naissance à un composé violet comme nous l'avions constaté avec tous les sels signalés plus haut, elles abandonnent lentement un précipité jaune de sel basique sans qu'il y ait de dégagement gazeux.

En présence d'éther, une solution aqueuse de benzoate laisse précipiter rapidement de très beaux cristaux jaunes qui sont constitués par une combinaison éthérée stable de formule : $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,2(C^2H^5)O$ sans qu'on observe la formation du composé violet.

En solution saturée dans l'alcool éthylique cependant, la décomposition s'effectue rapidement par insolation avec dépôt d'un précipité violet d'hydrate uranoso-uranique devenant jaune par lavage à l'eau froide en donnant naissance au dihydrate uranique. La réaction n'est jamais complète.

Glycolate d'uranyle. — $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$.

Les solutions aqueuses saturées mises à l'obscurité laissent déposer au bout de quelques jours un précipité cristallin jaune foncé dont la quantité croit avec le temps; il en est de même d'ailleurs des solutions diluées, mais dans un temps beaucoup plus long. Ce précipité est constitué par un sel basique de formule :

$(CH^2OH.CO^2)UO^2,UO^3H^2O$ ainsi que l'établissent les analyses ci-dessous :

			Calculé
C 0/0.....	6.42		6.62
H 0/0.....	1.15		1.10
U^3O^8 0/0.....	77.59	77.46	77.56

A la lumière solaire, en présence d'air ou non, de telles solutions deviennent vertes et laissent déposer d'abord un précipité jaune du sel basique signalé plus haut, puis au bout de quelques jours elles abandonnent un précipité vert uraneux (probablement formiate uraneux). La liqueur surnageante est verdâtre et répand une forte odeur d'aldéhyde formique. Cette transformation s'effectue avec dégagement gazeux important (7 cc.). Ces gaz recueillis sont constitués par de l'anhydride carbonique. La molécule de l'acide glycolique subit ici une scission avec formation d'une part de H.CHO et d'acide formique d'autre part.

Lactate d'uranyle. — $(CH^3.CHOH.CO^2)UO^2$.

Les solutions aqueuses sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse. A la lumière solaire, les solutions aqueuses saturées subissent une décomposition profonde. Suivant qu'elles sont en présence d'air ou non, l'action réductrice s'effectue différemment. Ainsi, à l'air, la solution devient verte, puis brunâtre sans rien laisser précipiter, puis au bout de quatre ou cinq jours ; elle abandonne un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique et la liqueur se décolore presque complètement.

En l'absence d'air, le liquide passe rapidement au vert, puis au bout de trois ou quatre jours, on voit apparaître quelques bulles gazeuses et une dizaine de jours après le début de l'expérience un précipité de sel uraneux vert. La solution se décolore complètement et la production gazeuse est très faible (1 cc.). Au bout de deux mois, l'aspect du précipité n'a pas changé. Les gaz recueillis sont constitués par du CO^2. Le liquide surnageant répand une forte odeur d'acétaldéhyde et contient de l'acide formique. La molécule d'acide lactique s'est donc scindée sous l'action de la lumière solaire en $CH^3.CHO$ d'une part et $H.CO^2H$ d'autre part.

Quinate d'uranyle. — $((OH)^4C^6H^7.CO^2)^2UO^2,2H^2O$.

Les solutions aqueuses sont stables à l'obscurité. Une solution à 25 0/0 abandonnée à la lumière solaire prend peu à peu une

teinte brun rougeâtre sans laisser déposer aucun précipité; les gaz dégagés en quantité notable (3cc,6) au cours de cette insolation sont constitués par du CO^2.

Salicylate d'uranyle.

$$\left(C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CO^2\end{matrix}\right)^2UO^2 \text{ et } \left(C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CO^2\end{matrix}\right)^2UO^2,2H^2O.$$

Le sel anhydre de couleur jaune orangé et le dihydrate jaune donnent tous deux des solutions aqueuses rouge orangé et des solutions alcooliques rouge rubis, fait dû probablement soit à une faible réduction à la faveur de la fonction phénol, soit à une légère hydrolyse du sel avec formation d'une petite quantité ou d'un dérivé uraneux ou d'un sel basique très coloré.

Les solutions aqueuses saturées sont stables à l'obscurité et à la lumière solaire. Dans aucun cas et quelle que soit la durée d'exposition, on n'observe de variation dans l'aspect des solutions sans aucun dégagement gazeux. Par concentration au B.-M. de telles solutions insolées, jusqu'à moitié de leur volume initial, on obtient, comme dans le cas de solutions non insolées, d'abord une cristallisation à chaud d'un composé jaune orangé répondant à la formule du sel anhydre, puis la solution mère restant abandonnée au refroidissement laisse déposer en premier lieu une quantité importante d'un produit rouge et à température plus basse des cristaux jaunes, l'ensemble de ce précipité, maintenu au contact des eaux-mères, se transforme en 24 ou 48 heures à la température ordinaire ou en quelques heures à la température de 40° en de très beaux cristaux jaunes du sel dihydraté.

Les solutions alcooliques saturées, elles-mêmes, restent également stables à la lumière solaire.

De tous les sels étudiés jusqu'ici, c'est le seul qui présente, aussi bien en solution aqueuse qu'alcoolique, une stabilité réelle vis-à-vis de la lumière solaire sans aucune modification d'aspect et de composition des solutions. Nous avions déjà observé une stabilité très grande à l'insolation des solutions aqueuses de benzoate, mais les solutions alcooliques avaient été réduites avec formation d'oxyde violet uranoso-uranique.

Dans le groupe des sels dérivant des diacides à fonction simple, nous n'avons pu étudier que l'oxalate, les malonate et succinate d'uranyle étant pratiquement insolubles dans l'eau et l'alcool.

Oxalate d'uranyle. — $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$.

Les solutions aqueuses saturées sont stables à l'obscurité. A la lumière solaire ainsi que l'a démontré Ebelmen (7), elles sont rapidement réduites en donnant naissance, d'une part à un dégagement gazeux constitué par un mélange de CO et CO^2, avec excès de CO^2, d'autre part à un précipité d'oxyde violet hydraté uranoso-uranique se transformant par lavage à l'eau à froid en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$, susceptible de perdre une molécule d'eau dans le vide sulfurique ou à 100° en donnant le monohydrate uranique UO^3,H^2O. Nos expériences ont vérifié celles d'Ebelmen, de plus nous avons constaté que le précipité violet produit pendant l'insolation peut se transformer lui-même, au sein même de la solution où il a pris naissance, en un produit jaune constitué par le dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$, fait que nous n'avons observé pour aucun des autres sels étudiés.

Tartrate d'uranyle. — $(C^4H^4O^6)^2UO^2,4H^2O$ et $(C^4H^4O^6)^2UO^2,1H^2O$.

Les solutions aqueuses saturées sont stables à l'obscurité, mais sont rapidement réduites à la lumière solaire. Cette réduction s'effectue différemment en l'absence d'air ou non.

En l'absence d'air, celles-ci se troublent rapidement, devient jaune brunâtre, puisse laisse précipiter au bout de trois ou quatre jours un composé jaune sale. C'est alors que se produit un dégagement gazeux qui augmente très rapidement sans que le précipité ait changé d'aspect et que la liqueur soit devenue incolore. Le produit jaune sale est, pour la presque totalité, un sel basique dont nous n'avons pas poursuivi l'étude. Quant aux gaz (11 cc.), ils sont constitués par de l'anhydride carbonique.

En présence d'air, la décomposition s'effectue d'abord d'une façon semblable, mais le sel basique qui précipite se transforme lentement dans la suite en un produit marron, puis rouge violacé pour donner finalement, au bout de trois mois environ, l'oxyde violet uranoso-uranique.

Citrate d'uranyle. — $C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,6H^2O$.

Les solutions aqueuses concentrées à 20 0/0 de ce sel ne sont pas très stables même à l'obscurité ; elles abandonnent à la longue un précipité jaune pâle constitué par un sel basique ayant la formule suivante : $C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,2H^2O;2(UO^3,H^2O),20H^2O$ ainsi

que permettent de l'établir l'étude de sa déshydratation et les analyses suivantes :

			Calculé
C 0/0.....	6.48	6.32	6.56
H 0/0.....	2.69	2.71	2.64
U^3O^8 0/0.....	63.89	63.84	64.03

A la lumière solaire, on observe d'abord la formation d'un dépôt jaune de sel basique au bout de deux ou trois jours, puis la liqueur brunit et le précipité devient jaune sale pour se transformer à la longue en un composé violet. Dans cette décomposition, il se forme rapidement, dès le deuxième jour, une production très importante de gaz constitué par du CO^2.

En résumé, les solutions aqueuses saturées de tous les sels étudiés sont stables à l'obscurité, sauf celles de formiate, d'acétate, de benzoate, de glycolate et de citrate d'uranyle qui laissent précipiter plus ou moins rapidement des sels basiques jaunes parfaitement cristallisés et de composition définie.

Toutes, *sauf celles de benzoate et de salicylate*, sont réduites sous l'action de la lumière solaire *seule*, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucun adjuvant. Contrairement à l'opinion émise par MM. Aloy et Rodier, il n'est pas nécessaire que le sel comporte une fonction alcool (« accepteur d'oxygène »), comme c'est le cas du tartrate d'uranyle, pour que la réduction puisse s'effectuer même en solution diluée sans l'adjonction d'un accepteur d'oxygène (éther, alcool); c'est ainsi que les propionates, butyrates et valérianates d'uranyle en solution aqueuse saturée donnent directement et rapidement naissance à un précipité violet d'hydrate uranoso-uranique, et d'une façon plus complète que ne le fait le tartrate ou le citrate d'uranyle dans les mêmes conditions. L'addition à ces solutions de composés tels que l'alcool et l'éther active seulement la réduction et permet de rendre celle-ci complète, surtout dans les solutions diluées, en agissant comme catalyseur de réduction.

Insolées, sans précaution spéciale, elles laissent déposer généralement un composé violet d'hydrate d'oxyde uranoso-uranique susceptible de se transformer par lavage à l'eau à froid en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$. En l'absence d'air, cependant, cette réduction peut s'effectuer différemment, c'est ainsi que le formiate, le glycolate et le lactate donnent naissance à un précipité vert de sel uraneux.

Dans tous les cas nous avons constaté que la réduction

s'effectue avec un dégagement gazeux plus ou moins abondant, par suite d'une décomposition ultérieure de la molécule acide : pour les acides à fonction simple de la série grasse, les gaz recueillis sont constitués par un mélange de CO^2 et d'hydrocarbures saturés, sauf dans le cas du formiate où il est composé de CO et CO^2; pour les autres acides, le dégagement gazeux est formé par du CO^2, sauf dans le cas de l'oxaiate où il y a mélange de CO et CO^2.

Les sels organiques de la série aromatique font preuve d'une stabilité plus grande à l'insolation. Les solutions aqueuses de benzoate ne subissent pas de réduction et on n'observe pas de dégagement gazeux, cette stabilité doit être liée à celle de l'acide benzoïque dans ces conditions. Par contre, en solution alcoolique concentrée, la réduction s'effectue rapidement avec formation d'un précipité d'hydrate violet.

Quant au salicylate, il mérite une place spéciale, les solutions saturées *aqueuses* ou *alcooliques* présentent une couleur rouge. Elles ne changent nullement d'aspect quel que soit le temps d'exposition à la lumière solaire. Ce fait paraît lié à la présence d'une fonction phénol libre dans sa molécule qui jouerait ici le rôle de stabiliseur ou « d'antioxygène », suivant l'expression consacrée par MM. Moureu et Dufraisse. Nos observations présentent ici une grande analogie avec celles faites par MM. Aloy et Valdiguiè dans l'action de la lumière solaire sur une solution aqueuse d'acétate d'uranyle en présence d'une petite quantité d'hydroquinone.

(Laboratoire de M. le professeur Lebeau. Faculté de Pharmacie.)

N° 146. — Recherches sur les chlorosulfures de carbone; décomposition en présence de fer, par MM. Marcel DELÉPINE et Jules GIRON.

(9.11.1923.)

Une des fabrications industrielles du tétrachlorure de carbone repose sur la réaction d'un mélange de sulfure de carbone et de chlorure de soufre en présence de fer pulvérulent qui joue le rôle de catalyseur (1) :

$$CS^2 + 2S^2Cl^2 = CCl^4 + 6S$$

(1) Müller et Dubois, *D. R. P.*, 72.999; 1893.

Si on cherche à chlorer directement le sulfure de carbone, par exemple, suivant l'équation :

$$CS^2 + 3Cl^2 = S^2Cl^2 + CCl^4$$

ou bien il faut chauffer au rouge, ou bien introduire des catalyseurs, tels que les chlorures d'antimoine, de molybdène, de phosphore, d'aluminium (1).

Si l'on fait passer du chlore à froid dans du sulfure de carbone il s'y dissout en quantités assez fortes sans réagir; mais une trace d'iode, de l'ordre du millième, fait entrer le chlore en combinaison; il ne se forme d'ailleurs pas directement de tétrachlorure, ni de dichlorosulfure $CSCl^2$, mais un tétrachlorosulfure $CSCl^4$ résultant de la fixation du chlore sur le dichlorosulfure (Rathke, Klason) (2) :

$$2CS^2 + 5Cl^2 = 2CSCl^4 + S^2Cl^2$$

Le sulfure de carbone, ainsi chargé de chlore, en présence d'iode, prend une odeur vive et piquante due précisément au tétrachlorosulfure, appelé aussi méthylmercaptan chloré $CCl^3.SCl$. Nous avons constaté que, conservé dans le verre, il garde ses propriétés pendant des années, mais vient-on à le mettre en contact avec du fer, on y voit en quelques jours naitre des cristaux de soufre octaédrique et l'on peut en extraire abondamment du tétrachlorure, alors qu'on n'en retirait pas, si l'on distillait avant tout contact avec le fer.

Il nous a semblé que le fer avait ici rempli, comme dans la fabrication industrielle, un rôle purement catalytique et nous avons voulu nous rendre compte de son action, non seulement sur des mélanges tels que ceux que l'on obtient en chlorant le sulfure de carbone plus ou moins loin, mais encore sur quelques chlorosulfures définis (3). Le fer fut toujours employé en lames décapées ou non d'environ $0^{mm},5$ d'épaisseur; la présence de rouille ne modifie pas les expériences.

(1) Il y a d'autres brevets, sur lesquels M. P. Breteau a publié un article dans le *J. de Ph. et de Ch.* [6], 1908, t. **28**, p. 110.

(2) B. Rathke, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1873, t. **167** p. 195; P. Klason, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2377.

(3) Ce travail est extrait de la thèse de doctorat de l'Université (Pharmacie) de M. J. Giron, soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Paris, en juin 1923. On trouvera beaucoup plus de détails dans cette thèse.

Pour faciliter l'interprétation des résultats nous rappelons quelques constantes des substances utilisées dans les expériences.

		Eb.	Densité 15°
Chlorure de soufre S^2Cl^2.....	Jaune	138°	1.68
Sulfure de carbone CS^2.....	Incolore	46,5	1.27
Tétrachlorure de carbone CCl^4.....	—	78,1	1.60
Dichlorosulfure $CSCl^2$.....	Rouge vif	74	1.51
Tétrachlorosulfure $CSCl^4$.....	Jaune	149	1.72 (à 0°)
Dimère de $CSCl^2$ ou $C^2S^2Cl^4$.....	Incolore	»	Solide f. 116°
Trisulfure de trichlorométhyle $C^2S^3Cl^6$.	—	»	Solide f. 57°

I. *Action du fer sur un mélange de tétrachlorosulfure, de sulfure de carbone et de chlorure de soufre.* — C'est le mélange brut qui se forme quand on dirige du chlore dans du sulfure de carbone contenant un peu d'iode, sans atteindre la transformation totale du sulfure. Comme il contient du sulfure de carbone et du chlorure de soufre, la réaction qui constitue la préparation industrielle s'y produit très rapidement, si l'on ajoute des lames de fer; il n'y a pas d'échauffement notable; en 48 heures, il y a déjà d'énormes cristaux de soufre et du tétrachlorure de carbone formé. Avec une centaine de grammes de sulfure de carbone ayant absorbé 40-50 0/0 de chlore, les lames de fer qui avaient provoqué le phénomène n'avaient perdu que $0^{gr},01$ sur un poids initial de 20 gr. Il s'agit donc bien d'une action de présence.

II. *Action sur le tétrachlorosulfure de carbone seul.* — A côté de la réaction précédente, il s'en produit une autre, plus lente, sur le tétrachlorosulfure seul. C'est ce qui a été vérifié à plusieurs reprises sur un produit débarrassé du chlorure de soufre par lavages convenables à l'eau.

Dans le premier cas, un échantillon de 200 gr., distillant de 143 à 150°, fut mis en contact avec 32 gr. de fer, le 6 août 1915; un mois après, sa densité avait passé de 1,685 à 1,665 à 20° et en le distillant, on en séparait 17 0/0 de produit passant au-dessus de 100°; un an plus tard, on récoltait 20 gr. de soufre cristallisé, presque tout le liquide distillait de 74 à 85°. Le fer n'avait perdu que $0^{gr},05$.

Deux autres expériences exécutées en 1920 avec un corps pur distillant à 50° sous 16 mm. ont fourni des résultats analogues; la densité initiale 1,69 était passée à 1,60 à 24° après 4 mois 1/2, le soufre étant apparu au bout de 2 mois environ; le fer ne perdit que 0,005 de son poids. La distillation donna du tétrachlorure de carbone, une quantité appréciable de chlorure soufre et quelques produits huileux bouillant plus haut.

La réaction fondamentale est bien :

$$CSCl^4 = CCl^4 + S,$$

mais elle n'est pas exclusive; il est probable qu'il se forme des sulfures de trichlorométhyle bouillant plus haut que le chlorure de soufre. La première réaction doit d'ailleurs procéder d'une sorte de chloruration du trichlorométhyle par le chlore lié au soufre du méthylmercaptan chloré provenant d'une autre molécule :

$$\begin{array}{r:c:l} Cl. & S. & CCl^3 \\ + Cl^3C. & S. & Cl \end{array} = CCl^4 + S^2 + CCl^4$$

En supposant que les autres réactions se passent entre davantage de molécules encore, on aura :

$$\begin{array}{r:c:l} Cl.S. & CCl^3 + Cl. & S.CCl^3 \\ + Cl.S. & CCl^3 + Cl. & S.CCl^3 \end{array} = \begin{array}{c} Cl.S \\ | \\ Cl.S \end{array} + 2CCl^4 + \begin{array}{c} S.CCl^3 \\ | \\ S.CCl^3 \end{array}$$

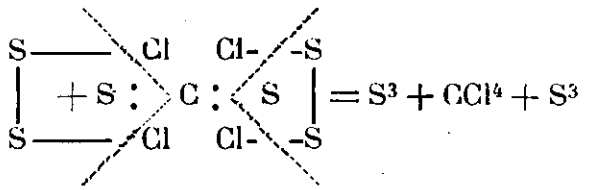
III. *Action du fer sur un mélange de sulfure de carbone et de tétrachlorosulfure de carbone.* — Dans le mélange complexe étudié en I, il y a encore une autre réaction à envisager. En effet, si l'on évapore au bain-marie le mélange ayant subi l'action du fer, sans pousser trop loin, on obtient un résidu cristallisable en partie, contenant du trisulfure de trichlorométhyle $CCl^3.S.S.S.CCl^3$; tandis que les constituants primitifs ne laissent pas de résidu, quand on en évapore, par exemple, 1 cc. pendant une demi-heure.

On doit attribuer la formation du trisulfure de trichlorométhyle à une réaction entre le sulfure et le tétrachlorosulfure de carbone, réaction qu'on peut formuler :

$$\begin{array}{l} CCl^3.S. \quad Cl + Cl. \quad S.CCl^3 \\ \quad + S : C : S \\ CCl^3.S. \quad Cl + Cl. \quad S.CCl^3 \end{array} = \begin{array}{c} CCl^3.S \\ | \\ S \\ | \\ CCl^3.S \end{array} + CCl^4 + \begin{array}{c} S.CCl^3 \\ | \\ S \\ | \\ S.CCl_3 \end{array}$$

Et il est remarquable qu'elle est essentiellement comparable à la préparation même du tétrachlorure de carbone, le chlorure de

soufre y jouant le rôle de 2 molécules de $ClS.CCl^3$ dont il possède deux fois le groupement -SCl. On a :



Voici un exemple de cette réaction. On a mis en présence 40 gr. de sulfure de carbone, 108 gr. de tétrachlorosulfure et 9gr,5 de fer décapé. La densité initiale, le 17 mars 1920, était de 1,55, elle a monté progressivement jusqu'à 1,61 au bout d'un mois, temps au bout duquel la volatilisation au bain-marie laissait un résidu huileux d'un tiers environ, en partie cristallisable; au bout d'un autre mois, la densité n'avait guère changé, mais le résidu était beaucoup plus faible, comme si les produits formés dans la première période s'étaient eux-mêmes modifiés, ce qui a été vérifié (voir IV).

La distillation des liquides a fourni des quantités appréciables de sulfure de carbone et de tétrachlorure; ce qui nous en restait après les divers essais, soit 129 gr., a donné en effet :

		Densité
Avant 60°	22 gr.	1.32, jaune pâle
De 60 à 70°	12 gr.	1.36 —
De 70 à 85°	22 gr.	1.52 —
De 85 à 123°	25 gr.	1.70, jaune orangé
De 123 à 130°	30 gr.	1.70 —
Résidu	16 gr.	» brun

Les portions passées avant 85° fractionnées convenablement ont fourni 12 gr. d'un liquide incolore passant exactement à 78°, do densité 1,60 à 19°. Ce sont les constantes du tétrachlorure dont le produit avait d'ailleurs l'odeur. Les portions antérieures contenaient le sulfure de carbone non combiné. Les portions supérieures contiennent du tétrachlorosulfure non encore modifié, dont le point d'ébullition avait été abaissé par la présence de produits de décomposition du résidu huileux brun.

Notre trisulfure de trichlorométhyle, recristallisé dans l'alcool, fondait à 57°5, température indiquée par Rathke. Le fer n'avait perdu que 0gr,011.

IV. *Action du fer sur le trisulfure de trichlorométhyle.* — Pour justifier l'opinion énoncée plus haut que le trisulfure de trichlorométhyle formé dans la réaction pouvait disparaître ulté-

rieurement, nous avons mis ce corps lui-même, à l'état pur, en présence de fer décapé. En chauffant l'ensemble pendant 10-12 h. au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, ou bien en tube scellé à 100°, on constate que le produit reste liquide après refroidissement et qu'il s'en dépose des cristaux de soufre. 10 gr. de trisulfure ont ainsi fourni $1^{gr},02$ de soufre (recristallisé dans CS^2) et 8 gr. de liquide dont on a tiré 2 gr. passant à 75-78°, ayant l'odeur du tétrachlorure de carbone; toutefois la densité n'était que de 1,57 au lieu de 1,6, peut être à cause de la présence d'un peu de sulfure de carbone; on a eu ensuite une fraction passant de 120 à 137° qui contenait du chlorure de soufre (odeur piquante et décomposition par l'eau avec dépôt de soufre).

Le fer ne perdit que $0^{gr},012$ dans cette opération. On peut imaginer des réactions telles que :

$$2\,C^2Cl^6S^3 = 3\,CCl^4 + CS^2 + 4\,S$$

$$C^2Cl^6S^3 + S = CCl^4 + CS^2 + S^2Cl^2$$

Il est infiniment probable qu'un chauffage prolongé eût fait disparaître le chlorure de soufre, mais l'expérience n'a pas été effectuée.

V. *Action sur quelques produits condensés.* — Quand on prépare le perchlorométhylmercaptan $CCl^3.SCl$ (en décomposant par l'eau le produit de la chloruration du sulfure de carbone, pour détruire le chlorure de soufre et rectifiant), il reste toujours des liquides épais, ne passant qu'à une température beaucoup plus élevée. Un de ces produits de couleur jaune orangé bouillant à 150-154° sous 26 mm. de densité 1,73 à 25°, dont la composition se rapprochait de $S^4C^2Cl^6$: (trouvé 0/0, S, 35,4, 34,7; Cl, 61,4, 61,0 au lieu de S, 35,1 et Cl, 58,3), fut chauffé à 37° pendant un mois et demi avec des lames de fer; il en fut de même de toutes les portions de composition non déterminée passant de 50° à 160°. Dans les deux cas, les liquides prirent une teinte plus pâle et déposèrent d'énormes cristaux de soufre octaédrique. Les liquides distillés fournirent du sulfure de carbone et du tétrachlorure de carbone. La perte de poids du fer fut, comme toujours, très faible.

Ainsi donc, quelles que soient les combinaisons qui naissent entre le soufre, le chlore et le carbone, le contact de fer tend à les modifier.

VI. *Action du fer sur le dichlorosulfure.* — A cet égard, l'action du fer sur le dichlorosulfure $CSCl^2$ est à son tour non moins remarquable que les précédentes. Bergreen (1) et

(1) H. Bergreen, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 337.

Rathke (1) ont constaté, le premier, que le chlorure d'ammonium chauffé avec le dichlorosulfure à 200°, le second, que le chlorure d'aluminium à 100°, transformaient en quelques heures le dichlorosulfure qui est rouge vif, en un mélange incolore du sulfure et de tétrachlorure :

$$2CSCl^2 = CCl^4 + CS^2$$

Nous avons constaté qu'à froid, en un an, au contact du fer, le dichlorosulfure subissait déjà cette même transformation marquée par l'affaiblissement de la teinte initiale et l'abaissement du point d'ébullition des premières fractions.

Nous ne possédions pas de chlorosulfure rigoureusement pur; il était souillé de tétrachlorure de carbone qu'on ne peut séparer par distillation. On dose aisément le chlorosulfure réel en le faisant réagir sur l'aniline et titrant alcalimétriquement en présence de phtaléine l'acide chlorhydrique uni à l'aniline, d'après la réaction :

$$CSCl^2 + 4C^6H^5.NH^2 = CS(NH.C^6H^5)^2 + 2C^6H^5NH^2.ClH$$

Le tétrachlorure de carbone ne réagit pas sur l'aniline. Notre produit contenait 46,5 de chlore libérable par l'aniline et distillait à 74-75°. On en plaça 100 gr. dans un matras scellé avec des lames de fer polies pesant 25gr,56 et maintint le tout pendant 8 mois à l'étuve à 37°.

Au bout de ce temps, le liquide avait fortement pâli, mais les fumées qu'il répandait à l'air indiquaient qu'il contenaient encore du chlorosulfure; sa densité, initialement de 1,51 à 20° avait à peine changé; les lames de fer avaient perdu 0gr,014 seulement, mais le chlore dosable à l'aniline n'était plus que de 13 0/0. Le fractionnement du liquide avec une bonne colonne fournit 11 gr. de liquide avant 55° avec une densité de 1,325, c'est-à-dire très riche en sulfure de carbone; des portions très abondantes passèrent de 70 à 75° avec une densité de 1,55 à 1,58, par conséquent très riches en tétrachlorure, mais elles contenait encore du chlorosulfure (20 et 17 0/0 de chlore ionisé après action de l'aniline).

On voit donc que le chlorosulfure est susceptible d'évoluer vers le système plus stable $CS^2 + CCl^4$.

VII. *Action du fer sur le dimère du dichlorosulfure.* — On sait que le dichlorosulfure exposé à la lumière solaire se décolore rapidement en se transformant en un corps solide incolore,

(1) B. Rathke, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 2539.

fort bien cristallisé, auquel on attribue la constitution d'un chloroformiate de méthyle à la fois perchloré et persulfuré, soit $Cl.CS.S.CCl^3$. Il fond à 116°.

20 gr. de ce corps furent chauffés en matras scellé avec $4^{gr},28$ de fer, pendant 18 heures, à 100°, ce qui amena un état liquide permanent. La lame de fer perdit $0^{gr},004$; le liquide distillé fournit 3 gr. de sulfure de carbone passant de 48 à 55°, 1 gr. de 55 à 68°, 4 gr. de 68 à 73°, 3 gr. de 73 à 140° et 7 gr. de 140 à 215°. On voit que la réaction est compliquée; la portion 140-215° contient du chlorure de soufre; les portions où se trouve le tétrachlorure contiennent du dichlorosulfure résultant d'une dépolymérisation. Une autre expérience, faite au réfrigérant à reflux a fourni, d'ailleurs, une portion 75-78° ayant la densité 1,60 qui est celle du tétrachlorure. De sorte qu'en gros, le dimère conduit aux mêmes substances que le monomère.

Dans ces expériences ainsi que dans la plupart de celles où nous avions à rechercher le sulfure de carbone, nous nous sommes servis, avec avantage, de la transformation de ce corps en thiosulfocarbonate de méthyle $CH^3S.CS.OCH^3$ dont l'odeur et les fumées sont caractéristiques (1).

En résumé, nous avons montré que le fer jouait un rôle catalytique remarquable vis-à-vis des chlorosulfures de carbone les plus variés. Le résultat final est de porter tout le chlore sur le carbone; le soufre se sépare souvent en nature et ne reste combiné sous forme de sulfure de carbone que si du carbone reste disponible.

Le fer agit-il par la formation intermédiaire d'un peu de perchlorure dont l'action serait comparable, à celle des autres chlorures proposés pour la préparation industrielle, c'est ce que nous n'avons pas cherché à élucider.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 147. — Recherches sur la chloruration des chaînes carbonées. La chloruration de l'alcool butylique normal; par H. GAULT et R. GUILLEMET.

(19.10.1923.)

L'halogénation directe et progressive des chaînes saturées est une réaction assez mal élucidée, malgré le grand nombre de travaux qui ont paru sur cette question, tant au point de vue des

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1922, t. 31, p. 766.

produits qui se forment qu'en ce qui concerne le mécanisme même de la substitution.

L'halogénation est d'autant plus difficile à diriger que l'halogène mis en réaction est plus actif et il est inutile de souligner l'intérêt qu'il y aurait à savoir introduire à volonté dans un composé organique un nombre déterminé d'atomes d'halogène dans un ordre et dans des positions connues.

Sous ce rapport, l'halogénation en présence des métaux et plus spécialement en présence de fer métallique conduit à des résultats particulièrement intéressants (1).

Les recherches, dont nous exposons les résultats dans ce court mémoire et qui ont trait à l'alcool butylique normal, appartiennent précisément à un ensemble de travaux qui, poursuivis depuis trois ans par l'un de nous, portent sur la *chloruration* des chaînes carbonées, carbures ou composés à fonctions diverses.

Quelques-uns de ces travaux ont été résumés déjà dans de brèves communications, ou sous le couvert de plis cachetés déposés, dès que nous avons eu connaissance des travaux de Krönstein (2) sur la *bromuration* des carbures.

La chloruration des alcools acycliques saturés a fait l'objet de très nombreuses recherches et nous nous contenterons de rappeler ici celles de A. Brochet sur les alcools propylique et isobutylique.

Il est certain que les alcools ne constituent pas la matière première la plus indiquée pour l'étude initiale de la chloruration des chaînes carbonées : l'oxhydrile alcoolique est plus particulièrement sensible à l'action oxydante des halogènes, tout au moins dans les conditions expérimentales les plus simples, et les produits de chloruration qui prennent naissance se rattachent, en réalité, non plus à la fonction alcool primitive, mais bien à ses produits de transformation, en particulier aux aldéhydes ou cétones et acétals correspondants.

Il faut cependant considérer que les réactions secondaires qui se produisent n'entravent ou ne modifient pas sensiblement la marche même de la chloruration et il est juste d'indiquer, d'autre part, que nous poursuivons cette étude des alcools, d'ailleurs nécessaire, parallèlement à celle des carbures eux-mêmes.

L'alcool butylique normal que nous avons utilisé pour nos

(1) V. Meyer, t. **225**, p. 196; t. **231**, p. 158
(2) *Bull.*, t. **31**, p. 747.

recherches provenait des distilleries de Melle (1), et répondait aux caractéristiques suivantes :

E_{760} ..... 116°,5-117°,5
d^{20}_{20} 0,8120

Nous l'avons soumis à l'action du chlore dans diverses conditions expérimentales. Nous avons recherché en particulier si la présence d'un catalyseur tel que le fer limitait ou non l'action du chlore, tant au point de vue du rendement qu'au point de vue du nombre des dérivés obtenus.

En raison du temps limité que nous avons pu accorder à ces recherches, nous n'avons d'ailleurs aucunement développé l'étude

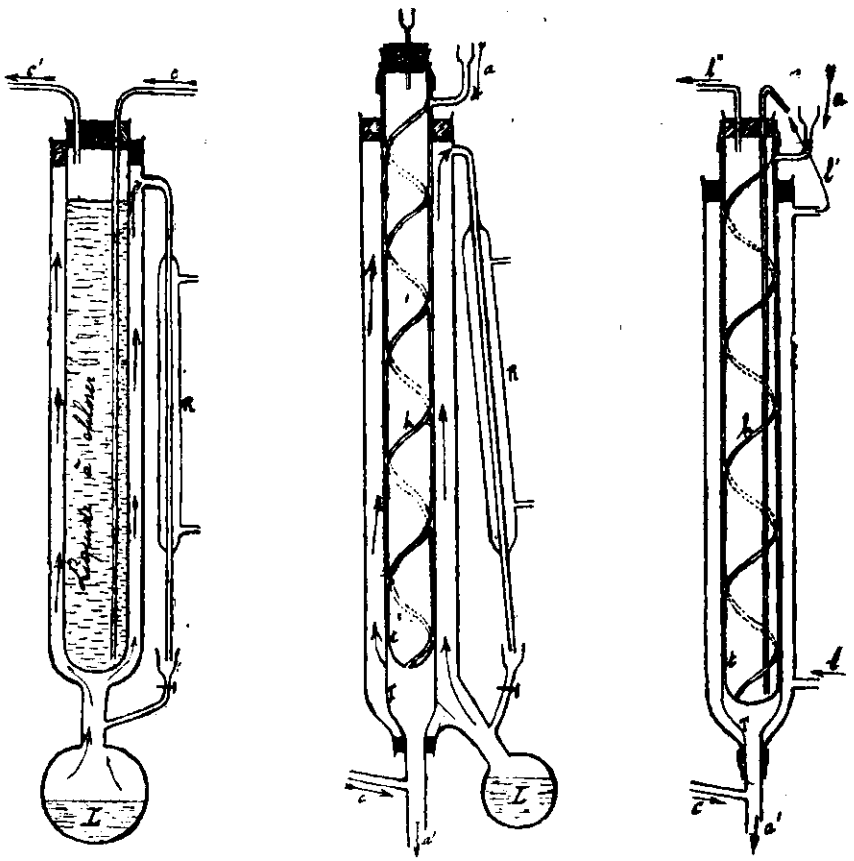


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.
cc' Chlore. *cc'* Chlore; *aa'* Alcool.

des produits obtenus *sans catalyseur*, la chloruration dans ces conditions n'étant pour nous qu'un point de comparaison. Nous avons, au contraire, étudié plus complètement quelques-uns des

(1) Nous tenons à remercier ici MM. Ricard et Cie qui ont bien voulu, à plusieurs reprises, nous faciliter nos recherches.

produits obtenus par chloruration *en présence de catalyseur*, en l'espèce, en présence de fer métallique.

Nous avons opéré, soit en faisant passer un courant lent et régulier de chlore dans de l'alcool butylique normal fraîchement distillé (*fig.* 1), soit en faisant couler goutte à goutte l'alcool le long d'une rainure hélicoïdale pratiquée sur la surface de contact de deux manchons coaxiaux en verre et parcourue en sens inverse par un courant ascendant de chlore (*fig.* 2).

Le chlore dont nous nous sommes servi était pris à une bombe et passait au préalable dans de l'acide sulfurique concentré. Malgré les précautions que nous avons prises pour opérer dans un milieu aussi exempt d'eau que possible, nous n'avons pu réaliser dans ces premiers essais une dessiccation parfaite.

Dans tous les cas, l'appareil dans lequel s'effectuait la chloruration était maintenu à une température constante, soit par circulation d'eau (*fig.* 3), soit par ébullition d'un liquide convenablement choisi (*fig.* 1 et 2). Nous avons opéré à des températures variant de zéro à cent degrés.

Tous nos essais de chloruration ont été effectués à la lumière diffuse. Nous avons d'ailleurs constaté de notables différences dans les vitesses de réaction et les rendements suivant l'intensité de la lumière. Dans plusieurs opérations effectuées à 100°, à une vive lumière diffuse, par la méthode des courants inverses, nous avons eu inflammation spontanée des produits à l'intérieur de l'appareil.

Nous reviendrons sur les produits ainsi obtenus, à propos de la chloruration en présence de catalyseur.

Chloruration en présence de fer.

A. *Chloruration par barbotage.* — Nous avons employé le fer sous forme de fils d'acier, beaucoup moins attaqué que le fer doux par la grande quantité d'acide chlorhydrique produit dans chaque opération.

A chaque essai en présence de fer, un essai dans des conditions rigoureusement identiques, mais sans catalyseur, a servi de terme de comparaison.

Dans tous les cas, nous avons constaté que la présence de fer limite le nombre des composés différents, obtenus par distillation fractionnée du produit de réaction, quel que soit le temps pendant lequel on prolonge le passage du chlore.

Le rendement en ce qui concerne les fractions principales

obtenues en présence de fer, est sensiblement le même que celui des fractions correspondantes dans les essais sans fer, mais dans le premier cas, la proportion d'alcool inattaqué est plus forte par suite de l'absence des fractions accessoires (voir tableau ci-dessous).

La chloruration à froid fournit en général un nombre de fractions plus élevé que la chloruration à chaud. C'est ainsi qu'en chlorant à 10° par courants inverses, on obtient une fraction 180°, correspondant à une chloruration plus profonde et que nous n'avons pas retrouvée en chlorant à 100°.

Nous expliquons ce fait en admettant que l'élévation de la température de chloruration favorise l'acétalisation de l'alcool et que les acétals formés résistent plus énergiquement à la chloruration que l'alcool lui-même.

Chloruration par barbotage.

(Fractionnement sous 15 mm.)

Chloruration entre 5° et 10°				Chloruration entre 50° et 70°			
avec fer		sans fer		avec fer		sans fer	
Fraction unique .	125°	Fraction	125°	Fraction unique .	140°	Fraction	125°
		—	160			—	140
						—	160

Chloruration par courants inverses.

(Fractionnement sous 15 mm.)

Chloruration vers 10°				Chloruration vers 100°			
avec fer		sans fer		avec fer		sans fer	
Fraction	125°	Fraction	125°	Fraction	125°	Fraction	125°
—	140	—	140	—	140	—	140
—	160	—	160			—	160
		—	180				

Marche des expériences.

Nous nous sommes spécialement attachés à l'étude des produits obtenus dans la chloruration par barbotage, en présence de fer; les réactions paraissent dans ce cas particulièrement simplifiées, puisqu'on n'obtient qu'une seule fraction à la distillation.

En faisant passer un courant lent et régulier de chlore dans l'alcool butylique normal, à la lumière diffuse et en présence de fil d'acier, on observe que le chlore ne fait tout d'abord que

passer dans l'alcool. Puis au bout de quelques minutes, la dissolution commence, le liquide se colore fortement en jaune; il peut se dissoudre ainsi des quantités considérables de chlore. Après 15 à 20 minutes, on constate que le fer est attaqué par le liquide, ce qui indique la présence d'acide chlorhydrique, et par conséquent la formation de composés substitués. Le liquide devient vert foncé, cette coloration étant due au chlorure de fer qui prend naissance, et il est capable de retenir ainsi tout le courant de chlore pendant dix et douze heures. On vérifie que, au bout de ce temps, la prolongation de l'opération n'augmente pratiquement plus le rendement en produits chlorés. Nous avons arrêté toutes nos expériences lorsque le courant de chlore ne faisait plus que traverser le liquide sans y être retenu, même partiellement.

A la fin d'une opération ainsi conduite, on ne retrouve plus qu'une faible portion du fer introduit au début, surtout lorsqu'on opère à chaud, la majeure partie étant dissoute dans le liquide sous forme de chlorure de fer.

Dans tous les cas, ce liquide final vert noirâtre, contenant en dissolution du chlore, du chlorure de fer, et des quantités considérables d'acide chlorhydrique, est repris à l'éther et la solution éthérée, lavée avec des solutions aqueuses de carbonate de soude et d'hyposulfite, ou même simplement à l'eau, jusqu'à décoloration complète. Après évaporation de l'éther, on distille le résidu sous 15 mm.

Acétal dibutylique d'une aldéhyde monochlorobutyrique.

$C^4H^7Cl(OC^4H^9)^2$.

Lorsqu'on effectue la chloruration par barbotage et en présence de fer, en refroidissant énergiquement de telle façon que la température du mélange réactionnel se maintienne au-dessous de + 10°, on obtient au fractionnement, outre de l'alcool butylique normal non transformé, une fraction unique passant à 125° sous 15 m. et représentant de 18 à 20 0/0 de l'alcool mis en œuvre.

L'étude que nous en avons faite a permis de lui assigner la constitution d'un acétal dibutylique d'une aldéhyde monochlorobutyrique $C^6H^7Cl(OC^4H^9)^2$:

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3520 et 0gr,3432; CO^2, 0gr,7860 et 0gr,7643; H^2O, 0gr,3360 et 0gr,3334; C 0/0, 60,80 et 60,70; H 0/0, 10,60 et 10,80.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,8683, AgCl, 0,5306; Cl 0/0, 15,1. — Calculé pour $C^6H^7Cl(OC^4H^9)^2$: C 0/0, 61,00; H 0/0, 10,50; Cl 0/0, 15,00.

Cet acétal est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable.

Hydrolyse chlorhydrique. — Saturé par de l'acide chlorhydrique gazeux et chauffé en tube scellé pendant 4 heures à 120-130°, on obtient en fractionnant le produit brut :

1° De l'alcool butylique normal.

2° Une petite fraction très instable passant vers 80-90° sous 15 mm., réduisant la liqueur de Fehling, décolorant l'eau de brome, et contenant de l'acide chlorhydrique libre.

L'instabilité de cette fraction ne nous a pas permis de la purifier suffisamment par distillation pour la soumettre à des dosages de chlore concluant.

Traitée par l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique, elle donne un produit qui bout à la même température que l'acétal diéthylique d'une aldéhyde monochlorobutyrique.

Un dosage de chlore sur ce dernier produit mal purifié a donné les résultats suivants :

Dosage de Cl — Subst., 0gr,5556; AgCl, 0gr,4267; Cl 0/0, 18,97 — Calculé : $CH^3.CHCl.CH^2CH(OCH^2.CH^3)^2 = C^8H^{17}O^2Cl$ (180,5) : Cl 0/0, 19,6.

3° De l'acétal initial non transformé.

Acétal dibutylique d'une aldéhyde dichlorobutyrique

$$C^4H^6Cl^2(OC^4H^9)^2.$$

Lorsqu'au contraire on effectue la chloruration, toujours par barbotage, mais entre 40 et 80°, on obtient à la distillation, outre de l'alcool butylique non transformé, *une seule fraction* passant à 140-142° sous 15 mm., et représentant environ 50 0/0 de l'alcool mis en œuvre.

C'est un liquide incolore, d'odeur légèrement éthérée.

Pour le préparer avec le maximum de rendement, il n'est pas nécessaire de chauffer l'appareil où s'effectue la chloruration : la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour porter la température à 50-60°, et le thermomètre indique encore 35-40° au bout de 5 à 6 heures de passage du chlore. Un chauffage à la fin de l'opération n'augmente pas le rendement, l'élévation de température n'ayant pour effet que de chasser les énormes quantités de chlore dissous.

L'étude de ce composé nous a permis de lui assigner la constitution d'un acétal dibutylique d'une aldéhyde dichlorobutyrique :

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,5771 et 0gr,5760; CO^2, 1gr,1187 et 1gr,1237; H^2O, 0gr,4728 et 0gr,4610; C 0/0, 52,90 et 53,20; H 0/0, 9,10, et 8,90.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,6190 et 0gr,5371; AgCl, 0gr,6679 et 0gr,5841 Cl 0/0, 26,7 et 26,9. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2Cl^2$: C 0/0, 53,10 H 0/0, 8,80; Cl 0/0, 26,90.

Hydrolyse de l'acétal.

I. Cet acétal s'est révélé d'une stabilité remarquable vis-à-vis des agents habituels d'hydrolyse. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique à 50 0/0 et l'acide sulfurique à 50 0/0 n'ont sur lui qu'une action pratiquement nulle à la pression ordinaire.

II. Par saturation d'acide chlorhydrique gazeux et chauffage à 125° en autoclave ou en tube scellé pendant plusieurs heures, on obtient un liquide d'où l'on peut séparer par rectification les fractions suivantes :

1° De l'alcool butylique normal : $Eb_{760} = 116\text{-}118°$.

2° Une seconde fraction beaucoup moins abondante, passant vers 105-110° sous 15 mm. Cette deuxième fraction réduit la liqueur de Fehling, décolore l'eau de brome et contient de l'acide chlorhydrique libre. Elle semble très instable, car une deuxième distillation la détruit presque complètement.

3° L'acétal initial non transformé : $Eb_{15} = 140°$.

III. On obtient des résultats identiques, avec un meilleur rendement, par action de l'acide sulfurique concentré, à froid, à la pression ordinaire.

IV. Par action de l'anhydride acétique, en tube scellé, à 200°, pendant plusieurs heures, on obtient un liquide qui, extrait à l'éther et fractionné, donne :

1° Une portion passant sous 760 mm. à 122-124° que nous avons identifiée avec l'acétate de butyle.

2° Une fraction passant sous 15 mm. à 124-129° que nous présumons être du diacétate de dichlorobutylidène, mais que nous n'avons pu caractériser nettement à cause du mauvais rendement obtenu au dédoublement par l'anhydride acétique.

3° La majeure partie de l'acétal initial non transformé : $Eb_{15} = 142°$.

V. Si dans un mélange chromique préparé d'avance, on laisse tomber goutte à goutte l'acétal, et qu'on laisse ainsi digérer à froid pendant plusieurs heures, on obtient un liquide qui, extrait à l'éther et fractionné, fournit :

1° De l'acide butyrique $Eb_{760} = 160\text{-}165°$.

2° Un liquide passant à 210-215° à 760 mm. et que nous prétendons être du dichlorobutyrate de butyle :

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,5025; CO^2, 0gr,8393; H^2O, 0gr,2894; C 0/0 45,06; H 0/0, 6,40.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,2895; AgCl, 0gr,3860; Cl 0/0, 33,0. — Calculé pour $C^8H^{14}O^2Cl^2 = 213$: C 0/0 45,07; H 0/0 6,60; Cl 0/0, 33,50.

Le très mauvais rendement de cette réaction d'oxydation par le mélange chromique ne nous a donné que de très petites quantités de ce dichlorobutyrate de butyle, sur lesquelles tous les essais de saponification ont échoué jusqu'à présent.

La potasse alcoolique enlève une seule molécule d'acide chlorhydrique à l'acétal dichloré.

Aldéhydes mono- et dichlorobutyriques.

Nous ne sommes pas arrivés jusqu'à présent à caractériser nettement ces deux aldéhydes certainement polymérisables, ni à fixer la position des atomes de chlore dans la chaîne aldéhydique. Nous n'en avons d'ailleurs obtenu que de très petites quantités, par suite de l'extrême stabilité de l'acétal.

Ces deux aldéhydes qui, nous l'avons vu, passent, sous 15 mm. respectivement vers 80-90° et 105-110° semblent perdre de l'acide chlorhydrique à la distillation.

En présence de phénylhydrazine, elles donnent du chlorhydrate de phénylhydrazine.

Chloruration de l'acétal monochloré et de l'acétal dichloré.

La chloruration ultérieure des deux produits que nous venons d'étudier, en présence de fer et par les méthodes que nous avons décrites, n'a pu être qu'ébauchée.

Au premier abord, il semble se former des composés substitués multiples, composés que l'énorme quantité d'acide chlorhydrique formé paraît dissocier partiellement.

B. *Chloruration par contre-courants.*

Comme l'indiquent les tableaux de fractionnement (p. 1796), le nombre des produits obtenus en chlorant par contre-courant est toujours plus élevé que celui des produits isolés au cours de la chloruration par barbotage.

En particulier, nous avons retrouvé dans chacun des essais effectués à des températures différentes les divers acétals que nous venons de décrire, non plus sous forme de fraction unique, mais bien à l'état de mélanges complexes dont nous poursuivons l'étude.

Conclusions.

Nous ne voulons tirer de cette étude préliminaire, momentanément interrompue par des circonstances indépendantes de notre volonté, que la conclusion suivante :

1° Pour une température déterminée, la présence de fer métallique limite le nombre des atomes de chlore qui se fixent sur la chaîne carbonée. Lorsque l'on effectue la chloruration par barbotage, il se forme pour chaque température un seul dérivé chloré.

2° Le nombre des atomes de chlore fixés en présence de fer métallique est fonction de la température et du mode opératoire adopté pour la chloruration.

Laboratoire de Chimie organique. Institut de Chimie de Strasbourg.

N° 148. — Sur les propriétés de la loroglossine et sur ses produits de dédoublement : glucose et loroglossigénine; par MM. M. BRIDEL et P. DELAUNEY.

(9.11.1923.)

La loroglossine est le glucoside existant dans les tiges foliées du *Loroglossum hircinum* Rich. Elle a été extraite de cette plante pour la première fois, en 1919, par Bourquelot et Bridel (1). A cette époque, ces auteurs ont simplement indiqué son mode de préparation, son point de fusion (+137° corr.), son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -42°,97$) et les résultats fournis par son hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique à 3 0/0 et au moyen de l'émulsine.

Sous l'action de l'acide sulfurique à 3 0/0, à +110°, la loroglossine fournit un précipité rougeâtre, résinoïde et un sucre réducteur dextrogyre. La proportion de ce sucre réducteur s'est élevée à 51,41 0/0 et son pouvoir rotatoire était voisin de celui du glucose.

Sous l'action de l'émulsine, le liquide limpide et incolore devient, en quelques heures, blanc de lait puis, l'hydrolyse s'accentuant, il se forme un précipité blanc amorphe. L'hydrolyse par l'émulsine est très lente. C'est ainsi qu'en quatre jours, Bourquelot et Bridel ont constaté la formation de 28,28 0/0 de sucre réducteur. Si l'on s'en rapporte aux résultats fournis par l'hydro-

(1) Application de la méthode biochimique à l'étude de plusieurs espèces d'orchidées indigènes. Découverte d'un glucoside nouveau, la loroglossine (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1919, t. **20**, p. 81 et 118).

lyse sulfurique, il n'y avait que 55 0/0 de la loroglossine hydrolysée.

Depuis cette époque, l'un de nous (P. Delauney) a recherché si la loroglossine existait dans d'autres Orchidées, dans lesquelles Bourquelot et Bridel avaient signalé, en 1914, la présence de principes glucosidiques hydrolysables par l'émulsine (1). Il a réussi à extraire de la loroglossine à l'état cristallisé de 16 espèces (2) d'Orchidées indigènes appartenant aux genres *Orchis*, *Ophrys*, *Cephalantera*, *Epipactis*. Ces 16 espèces sont les suivantes : *Orchis Simia* Lam.; *O. bifolia* L.; *O. pyramidalis* L.; *O. conopsea* L.; *O. purpurea* Huds.; *O. morio* L.; *O. maculata* L.; *O. latifolia* L.; *O. mascula* L.; *O. militaris* Huds.; *Ophrys aranifera* Huds., *Ophrys apifera* Huds.; *O. muscifera* Huds.; *Cephalanthera grandiflora* Babingt.; *Epipactis latifolia* All.; *E. atrorubens* Hoff.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été entreprises dans le but de préciser les propriétés de la loroglossine et d'étudier les produits qu'elle fournit à l'hydrolyse. La loroglossine que nous avons utilisée a été extraite, d'une part, du *Loroglossum hircinum* Rich. et, d'autre part, de l'*Orchis latifolia L.*

Propriétés physiques. — La loroglossine cristallise en longues aiguilles incolores. Elle est inodore et sa saveur est fortement amère.

Séchée à l'air ou dans le vide sulfurique, elle renferme de l'eau de cristallisation qu'elle perd, en totalité, à $+50^{\circ}$, dans le vide, dans l'appareil de M. Bouillot (3), sans subir d'altération. En 6 h. 1/2 on a constaté de la sorte une diminution de poids de $0^{gr},0324$ pour une prise d'essai de $0^{gr},5183$, soit une perte de 6,26 0/0.

La loroglossine n'a pas de point de fusion net, que l'on opère sur le produit hydraté ou sur le produit anhydre, au tube capillaire ou au bloc Maquenne.

Au bloc, on peut considérer le point de fusion de la loroglossine anhydre comme voisin de $+149$-150°. Au tube capillaire scellé, la loroglossine anhydre commence à se rétracter à $+133^{\circ},5$ (corr.).

(1) Recherche biochimique des glucosides hydrolysables par l'émulsine dans les Orchidées indigènes (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1914, t. 10, p. 14 et 66).

(2) La loroglossine, glucoside du *loroglossum hircinum* Rich.; sa présence dans diverses espèces d'Orchidées indigènes (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 238).

Sur la présence de la loroglossine dans 11 nouvelles espèces d'Orchidées indigènes (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, t. 5, p. 398).

(3) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, t. 5, p. 266.

Elle se rétracte fortement à $+138^{\circ},5$ (corr.) et devient transparente en se collant sur les parois du tube à $+143^{\circ},4$ (corr.).

La loroglossine, comme tous les glucosides naturels dédoublables par l'émulsine que l'on connait à l'heure actuelle, est lévogyre. Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire de la loroglossine anhydre. Nous avons trouvé :

$$\alpha_D = -45^{\circ},65$$

$$(p = 0,4016;\quad v = 20;\quad l = 2;\quad \alpha = -1^{\circ}50')$$

En solution dans l'alcool méthylique à 50 0/0 (en poids), le pouvoir rotatoire de la loroglossine est bien plus faible que dans l'eau. Il a été trouvé (pour le produit hydraté) de :

$$\alpha_D = -34^{\circ},05$$

$$(p = 2,0068;\quad v = 100;\quad l = 2;\quad \alpha = -1^{\circ}22')$$

soit, $\alpha_D = -36^{\circ},28$ pour le produit anhydre.

La solution aqueuse de loroglossine a la propriété de mousser très fortement par agitation; la mousse formée persiste assez longtemps.

La loroglossine est très soluble dans l'eau, dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique; elle est très peu soluble dans l'éther acétique et dans l'acétone anhydres; elle est insoluble dans l'éther et dans le chloroforme.

Propriétés chimiques. — Chauffée, à sec, dans un tube à essai, la loroglossine fond puis se charbonne en émettant des vapeurs blanches sans odeur spéciale. Il se dépose ensuite des gouttelettes huileuses sur les parois froides du tube. Chauffée en présence de sodium, elle se charbonne en émettant des vapeurs possédant une odeur de goudron. Il ne se forme pas dans cette réaction de cyanure de sodium. La loroglossine n'est donc pas azotée.

La loroglossine en poudre se colore en rouge groseille au contact de l'acide sulfurique concentré et froid. La salicine donne, dans les mêmes conditions, exactement la même coloration. La loroglossine se distingue de la salicine par toutes ses autres propriétés. Citons, entre autres, le pouvoir rotatoire et l'hydrolyse par l'émulsine. En effet, dans le liquide aqueux d'hydrolyse de la salicine par l'émulsine, la saligénine formée donne une belle coloration violette par le perchlorure de fer, alors que dans le même liquide provenant de la loroglossine, la coloration produite par le perchlorure de fer sur la loroglossigénine n'est pas perceptible.

L'acide nitrique ne donne aucune coloration quand on le fait agir à froid sur la loroglossine en poudre. Il en est de même de l'acide chlorhydrique seul ou en présence de chlorure de chaux.

Le perchlorure de fer ne donne lieu à aucune réaction colorée avec la solution aqueuse de loroglossine.

Le suc glycériné de *Russula delica* Fr. colore en brun la solution aqueuse de loroglossine.

L'extrait de Saturne ne précipite pas la loroglossine de sa solution aqueuse.

Analyse élémentaire. Cryoscopie. — Comme on l'a déjà vu, la loroglossine n'est pas azotée. L'analyse organique pratiquée en tube ouvert a donné les résultats suivants :

1° $0^{gr},2545$ de loroglossine anhydre ont donné $0^{gr},4935$ d'acide carbonique et $0^{gr},1437$ d'eau. Soit, C = 52,09 0/0; H = 6,27 0/0;

2° $0^{gr},2353$ de loroglossine anhydre ont donné $0^{gr},4513$ d'acide carbonique et $0^{gr},1347$ d'eau. Soit, C = 52,29 0/0; H = 6,36 0/0.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie a été faite en solution aqueuse. Elle a donné les résultats suivants :

Loroglossine anhydre : $0^{gr},4016$; eau : $19^{gr},6529$
Loroglossine pour 100 grammes d'eau : $2^{gr},0434$

$$A = 0^{o},05 \; ; \quad M = 18,5 \times \frac{2,0434}{0,05} = 756$$

Ce chiffre ne peut être qu'approximatif. En effet, étant donné le faible abaissement du point de congélation, une variation de $0^{o},01$ fait varier considérablement le poids moléculaire trouvé. Si on fait $A = 0^{o},06$ on trouve $M = 18,5 \times \frac{2,0434}{0,06} = 630$. Le renseignement donné par la cryoscopie est donc de peu de valeur.

Quoiqu'il en soit, on peut proposer pour la loroglossine la formule :

$$C^{30}H^{42}O^{18}$$

	Calculé pour $C^{30}H^{42}O^{18}$	Trouvé
Poids moléculaire	688	756 (?)
C p. 100	52,32	52,09 ; 52,29
H p. 100	6,10	6,27 ; 6,36

La loroglossine doit donner, par hydrolyse, deux molécules de glucose, d'après l'équation :

$$C^{30}H^{42}O^{18} + 2H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{18}H^{22}O^{8}$$

La proportion de sucre réducteur formé s'élève, d'après cette équation à 52,32 0/0 et l'indice de réduction enzymolytique est de 328. D'après les résultats donnés par Bourquelot et Bridel, la loroglossine fournit par hydrolyse sulfurique 51,41 0/0 de sucre réducteur et possède un indice de 353.

Produits de dédoublement. — La loroglossine fournit à l'hydrolyse un sucre réducteur, le glucose, qui a été caractérisé à l'état de méthylglucoside β et un principe à odeur agréable de foin coupé qui a été obtenu à l'état cristallisé, et que nous proposons de nommer *loroglossigénine*, afin de rappeler son origine.

1° *Loroglossigénine.* — On a vu qu'il se forme au cours de l'hydrolyse sulfurique de la loroglossine un précipité rougeâtre résinoïde, alors qu'au cours de l'hydrolyse fermentaire le précipité est blanc. Il ne fallait donc pas songer à utiliser l'hydrolyse sulfurique pour obtenir ce produit de dédoublement. D'un autre côté, on a vu que l'hydrolyse fermentaire en solution aqueuse était très longue et incomplète. Il est possible que cela soit dû à la formation du précipité blanc qui, en englobant l'émulsine, l'empêche d'agir sur le glucoside non encore décomposé. Nous avons pensé obvier à cet inconvénient en faisant l'hydrolyse dans l'alcool méthylique à 50 0/0. On sait, en effet, que dans un tel milieu l'émulsine hydrolyse parfaitement les glucosides et que le glucose formé se combine, sous l'action du même ferment, à l'alcool méthylique pour donner le méthylglucoside β (1). Ce mode opératoire devait donc présenter un double avantage : éviter la formation du précipité qui retarde l'hydrolyse en milieu aqueux et permettre la caractérisation plus facile du glucose, le méthylglucoside β s'obtenant plus facilement à l'état cristallisé que le glucose lui-même. Disons immédiatement que l'hydrolyse n'a pas marché aussi bien que nous l'espérions. Voici le détail de l'expérience au cours de laquelle on a obtenu la loroglossigénine à l'état cristallisé :

On a dissous 2gr,0068 de loroglossine hydratée dans de l'alcool méthylique à 50 0/0 (en poids) en quantité suffisante pour faire 100 cc. On a ajouté 2 grammes d'émulsine et on a mis le mélange à l'étuve à +38°. Il s'est formé rapidement un précipité blanc, amorphe, puis le liquide s'est coloré légèrement en jaune. La

(1) Em. Bourquelot et M. Bridel : De l'action hydrolysante et de l'action synthétisante de l'émulsine dans l'alcool méthylique. Obtention du méthylglucoside β (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. 6, p. 56).

rotation de la solution a passé, en 4 jours, de —1°22′ à —1° 12′ ($l=2$). Elle n'a plus changé pendant toute la durée de l'expérience (un mois) bien que le ferment ait été renouvelé à 2 reprises.

Le liquide renfermait, au bout d'un mois, 0gr,127 de sucre réducteur pour 100 cc. Dans l'alcool méthylique employé, le glucose se combinant dans la proportion de 69,05 0/0, il avait donc dû se faire, aux dépens de la loroglossine, 0gr,410 de glucose dont l'émulsine avait combiné 0gr,283 à l'état de méthylglucoside β.

2gr,0068 de loroglossine hydratée représentent 1gr,8812 de loroglossine anhydre et doivent donner, théoriquement, 0gr,9842 de glucose : la loroglossine hydrolysée représente seulement 41,66 0/0 de la loroglossine mise en œuvre. L'hydrolyse avait donc marché très lentement.

On a filtré pour séparer l'émulsine et on a évaporé le liquide à sec. Le résidu a été repris par l'eau et la solution aqueuse a été agitée, à plusieurs reprises, avec de l'éther qui s'est emparé de la loroglossigénine formée. Par évaporation des solutions éthérées on a obtenu un résidu à odeur agréable, qui s'est pris entièrement en une masse de cristaux. Ces cristaux pesaient 0gr,18. On les a repris par le chloroforme qui n'a pas dissous une impureté qu'on a séparée par filtration. Par évaporation, le chloroforme a laissé une huile jaune entièrement soluble dans l'éther. La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, a fourni une huile qui s'est prise entièrement en cristaux ayant l'aspect de feuilles de fougère et à odeur très agréable de foin coupé. Ces cristaux, séparés d'une faible quantité d'huile jaune, constituent la loroglossigénine.

La loroglossigénine fond au bloc Maquenne à +77°. Elle est très soluble dans l'éther, dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther de pétrole. Elle est soluble dans l'eau, mais il faut chauffer pour obtenir la solution. Elle se dissout facilement à froid dans la solution aqueuse de soude à 5 0/0. Si on fait bouillir cette solution pendant 5 minutes, qu'on refroidisse, qu'on acidifie par l'acide sulfurique et qu'on agite à l'éther, l'éther dissout la loroglossigénine qui cristallise par évaporation du dissolvant : la loroglossigénine n'est pas décomposée par la soude diluée à l'ébullition.

La loroglossigénine en poudre donne avec l'acide sulfurique concentré, à froid, sensiblement la même coloration rouge groseille que la loroglossine.

La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer au dixième une coloration violette excessivement faible qui disparaît par

agitation avec de l'éther. Cette coloration disparaît également à chaud et le liquide se trouble.

Le suc glycériné de *Russula delica* Fr. colore, en 24 heures, la solution aqueuse de loroglossigénine en rouge brunâtre.

La loroglossigénine n'est pas réductrice.

La minime quantité que nous avons obtenue ne nous a pas permis d'en pousser l'étude plus loin et de déterminer, entre autres, sa composition centésimale et son poids moléculaire.

2° *Glucose.* — Nous n'avons pas cherché à extraire le méthylglucoside β formé au cours de l'hydrolyse précédente : il était en quantité trop faible pour qu'on puisse le séparer de la loroglossine non hydrolysée. Pour caractériser le glucose, on a opéré de la façon suivante :

La liqueur aqueuse obtenue dans l'expérience précédente et épuisée par l'éther a été débarrassée de l'éther dans le vide, à chaud. Après filtration, on a complété le volume à 50 cc. ; on a ajouté la solution aqueuse de loroglossine qui avait servi à la détermination du poids moléculaire, puis 25 cc. d'acide sulfurique à 12 gr. pour 100 cc. et on a complété à 100 cc. avec de l'eau. On a porté la solution, 2 heures, à $+105$-$110°$. Le liquide chaud était laiteux ; par refroidissement il a laissé déposer la loroglossigénine amorphe et altérée. On a filtré. La rotation avait passé de $-1°16'$ à $+56'$ ($l=2$) et le liquide renfermait $0^{gr},8756$ de sucre réducteur, exprimé en glucose, pour 100 cc. Si on calcule la déviation que doit donner une telle solution de glucose, on trouve $+55'$. La concordance est excellente.

On n'a pas cherché à faire cristalliser le glucose en nature, on l'a combiné à l'état de méthylglucoside β.

Le liquide acide a été neutralisé par le carbonate de calcium, séparé du précipité par essorage et évaporé à sec, sous pression réduite. Le résidu a été traité par 150 cc. d'éther acétique hydraté et bouillant afin d'éliminer tout ce qui est soluble dans ce dissolvant. La partie insoluble a été dissoute dans l'alcool méthylique à 50 0/0 (en poids), on a filtré et on a complété au volume de 100 cc. avec le même alcool. La solution présentait une déviation de $+36'$ ($l=2$) et renfermait $0^{gr},6223$ de sucre réducteur pour 100 cc. On a ajouté 1 gr. d'émulsine et l'on a porté à l'étuve à $+33°$. La rotation a passé à $-8'$ ($l=2$) en 19 jours. Le liquide renfermant alors $0^{gr},2521$ de sucre réducteur pour 100 cc., on a arrêté l'expérience. Toutefois, on doit faire remarquer que la réaction n'était pas encore terminée. En effet, dans l'alcool méthy-

lique employé, il doit se combiner 69,05 0/0 du glucose en solution. En prenant comme glucose la totalité du sucre réducteur existant au début de l'expérience, $0^{gr},6223$, il devait y en avoir à la fin de la réaction $0^{gr},1926$, soit une différence de $0^{gr},0595$.

Le liquide a été filtré puis évaporé à sec. Le résidu a été traité, à trois reprises, par 50 cc. d'éther acétique à l'ébullition. Les liqueurs éthéro-acétiques ont été réunies puis concentrées au tiers. Il s'est fait, dans le liquide concentré, des cristaux présentant la forme caractéristique en lames carrées du méthylglucoside β. Les eaux-mères, additionnées de 2 volumes d'éther, ont laissé déposer de nouveaux cristaux qu'on a recueillis et qu'on a séchés dans le vide sulfurique.

Leur pouvoir rotatoire était de $\alpha_D = -30°,18$ ($p = 0,1005$; $v = 7$; $l = 2$; $\alpha = -52'$). Ce qui les identifie avec le méthylglucoside β.

L'obtention de méthylglucoside β apporte la preuve certaine que le sucre formé par hydrolyse de la loroglossine est bien du glucose.

En résumé, nous avons précisé quelques propriétés de la loroglossine, glucoside du *Loroglossum hircinum* Rich. hydrolysable par l'émulsine. L'analyse élémentaire et la cryoscopie permettant de proposer la formule brute $C^{30}H^{42}O^{18}$. L'hydrolyse devant avoir lieu suivant l'équation :

$$C^{30}H^{42}O^{18} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{18}H^{22}O^8$$

D'après cette équation, la loroglossine doit fournir 52,32 0/0 de sucre, alors qu'on en a trouvé 51,41 0/0.

Le sucre formé a été identifié comme glucose, en préparant à l'aide de l'émulsine le méthylglucoside β qui a été obtenu à l'état cristallisé. L'autre produit de dédoublement, la *loroglossigénine*, a été obtenu à l'état cristallisé. Il possède une odeur agréable de foin coupé. Il fond à $+77°$. Nous avons l'intention d'en continuer l'étude dès que nous aurons pu en préparer une nouvelle quantité.

N° 149. — Action des dérivés halogénés du phosphore sur quelques bases phénoliques, par M. BOURNEUF.

(23.10.1923.)

I. *Action du trichlorure de phosphore sur la diméthylaniline.*

Michaelis et Schenk, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 1497 et *Liebt. Ann.*, t. **260**, p. 2), en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur la

diméthylaniline en présence du chlorure d'aluminium, ont obtenu le *chlorure de diméthylaminophosphényle* $(CH^3)^2N.C^6H^4P.Cl^2$ suivant l'équation :

$$(CH^3)^2N\text{-}C^6H^5 + PCl^3 = (CH^3)^2N\text{-}C^6H^4\text{-}PCl^2 + HCl$$

qu'ils transformèrent par la soude en acide diméthylaminophényl-phosphineux : $(CH^3)^2N.C^6H^4\text{-}P{<}^{OH}_{OH}$:

$$(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4\text{-}PCl^2 + 2\,NaOH = (CH^3)^2N\text{-}C^6H^4\text{-}P{<}^{OH}_{OH} + 2\,NaCl$$

L'oxydation de ce dernier par le sublimé en solution alcoolique leur fournit l'acide *diméthylaminophénylphosphinique* :

$$(CH^3)^2N.C^6H^4\text{-}P{<}^{O}_{OH}{}_{OH}.$$

Ils obtinrent accessoirement dans cette réaction : *l'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine :* $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P$.

J'ai essayé de produire cette réaction en l'absence de chlorure d'aluminium, en mettant un excès de diméthylaniline pour absorber l'acide chlorhydrique prenant naissance dans la condensation :

$$PCl^3 + 2(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^5 = (CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4\text{-}PCl^2 + (CH^3)^2N\text{-}C^6H^5, HCl$$

On se sert d'un ballon bien sec de 2 litres fermé par un bouchon muni d'un tube de verre de 1 m. courbé en V à son extrémité supérieure on met quelques gouttes de mercure pour obstruer le tube en V.

Dans le ballon on pèse :

Diméthylaniline	2 molécules	242 gr.
PCl^3	1 molécule	137 gr.

On chauffe au bain-marie à 70°, au bout de quelque temps la masse brunit et on constate une légère absorption dans l'appareil pendant toute la réaction. On chauffe pendant 3 heures. Après refroidissement on obtient une masse visqueuse. Le chlorure de phosphényle n'a pas été isolé, il a été transformé de suite en acide phosphineux : on ajoute lentement une solution de 320 gr. de carbonate de soude sec dans un litre d'eau; il se produit une réaction assez vive avec dégagement d'acide carbonique; on entraîne à la vapeur d'eau pour éliminer la diméthylaniline en excès, on recueille ainsi 120 gr. de diméthylaniline. On laisse refroidir 24 heures, il se sépare un produit solide que l'on essore

(40 gr.), le liquide essoré est additionné de solution saturée de chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité, pour éliminer les sels phosphorés minéraux, on essore, puis le liquide est traité par un excès de solution saturée de sulfate de cuivre; le précipité essoré, puis soigneusement lavé est mis en suspension dans l'eau puis traité par un courant d'hydrogène sulfuré; on porte quelques instants à l'ébullition et le sulfure formé est essoré et lavé; la solution évaporée dans le vide laisse un résidu solide cristallisé (110 gr.), qui après cristallisation dans l'alcool, puis dans l'eau, fond à *163°* en tube capillaire.

Ce produit n'a pas été analysé, mais il doit être identique à l'acide *diméthylaminophénylphosphineux*, obtenu par Michaelis et Schenk qui lui ont trouvé comme point de fusion : F. **162°** (*Ber.*, t. **21**, p. 1497); contrairement au dire de ces auteurs, il est très stable en présence de l'eau, puisqu'on peut le faire cristalliser sans l'altérer dans 5 à 6 fois son poids d'eau bouillante et l'obtenir ainsi à l'état de pureté.

Le chlorhydrate, le sel de sodium qui cristallise avec $2H^2O$, les sels de cuivre et de plomb ont été préparés par Michaelis et Schenk (*Lieb. Ann.*, t. **260**, p. 2).

La portion insoluble, obtenue dans l'action du carbonate de soude sur le produit de l'action de PCl^3 sur la diméthylaniline, a été traitée par 4 fois son poids de benzène bouillant; une partie soluble cristallise par refroidissement, des cristallisation successives donnent un corps fondant à **169°** en tube capillaire. Ce corps est l'*oxyde de tétraméthyldiaminodiphénylphosphine :* $[CH^3)^2N.C^6H^4]^2{=}POH$ d'après l'analyse, et sa facile oxydation en acide phosphorique secondaire. Il prendrait naissance dans l'action d'une molécule de PCl^3 sur 2 molécules de diméthylaniline :

$$2(CH^3)\text{-}N\text{-}C^6H^5 + PCl^3 = [(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2\text{-}PCl + 2HCl$$

puis sous l'influence de la solution de carbonate de soude à l'ébullition :

$$[(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2\text{-}PCl + H^2O = [(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2POH + HCl$$

Analyse. — Dans ce travail, les dosages de phosphore ont été faits en décomposant la substance dans un creuset de porcelaine avec un mélange de 2 parties de carbonate de soude pur et sec et 1 partie de nitrate de soude : décomposition particulièrement facile dans le cas des acides aminophosphiniques qui donnent avec les alcalis à sec : l'aniline qui leur correspond et un phosphate; on chauffe doucement à température telle que la masse

subisse un commencement de ramollissement, jusqu'à ce que toute trace de charbon aie disparu. Après refroidissement on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; on pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie. Les résultats obtenus sont très légèrement supérieurs à ceux prévus par la théorie, probablement par suite d'une légère attaque du creuset.

Les dosages d'azote ont été faits par la méthode de Kjeldahl ; ils sont tous mauvais. Ces corps sont très difficilement brûlés par l'acide sulfurique et certaines destructions ont dû être poussées des journées entières (jusqu'à 4 jours). Il est possible que tout l'azote n'aie pas été transformé en ammoniaque, ou qu'il y ait eu pertes par entraînement par les vapeurs acides, rendues sensibles par la longueur de l'opération.

Dosage de P dans le produit : F. 169°. — poids de substance, $1^{gr},0238$; poids de $P^2O^7Mg^2$, 0^{gr}, 3966; poids de P, $0^{gr},1107$ ou 10,81 0/0. — *Dosage de N* : Poids de substance, $1^{gr},0470$; poids de N, $0^{gr},86856$ ou 8,3 0/0. — Calculé pour : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2POH = C^{16}H^{21}N^2PO = 288$, P 0/0, 10,76 ; N 0/0, 9,6.

Oxydation. — Ce corps s'oxyde très facilement, même par l'eau oxygénée en solution acide en donnant l'acide phosphinique secondaire correspondant :

$$[(CH^3)^2\text{–}N\text{–}C^6H^4]^2P\text{–}OH + O = [(CH^3)^2\text{–}N\text{–}C^6H^4]^2P\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagdown O\\ OH\end{cases}$$

Dans vase à précipité on met :

Oxyde de phosphine.....	4 gr.
Eau oxygénée à 12 vol.....	50 cc.
Acide sulfurique q. s. pour dissoudre.	

On abandonne à la température ordinaire pendant 48 h., on ajoute au mélange, de la soude, goutte à goutte; il se forme d'abord un précipité qui se redissout dans un excès de soude; on acidule par l'acide acétique, on obtient un précipité qui, essoré, lavé et séché, pèse $4^{gr},20$ (théoriquement $4^{gr},29$), on le fait cristalliser dans un mélange de benzine et alcool méthylique F. 249° au bloc Maquenne.

Ce corps a les propriétés de l'acide *tétraméthyldiaminodiphénylphosphinique* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{OH}$, soluble dans les alcalis et les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique ; nous verrons plus loin que cet acide fond à 249-250° au bloc Maquenne.

Dans l'isolement de l'oxyde de phosphine précédent, nous avons

laissé un corps insoluble dans le benzène, on le fait cristalliser dans l'alcool absolu puis dans l'acide acétique au 1/3, il fond à 321° exactement comme un corps que j'ai obtenu dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la déméthylaniline et que je suppose être l'*hydrate d'oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P<^{OH}_{OH}$.

La formation de ce corps ferait supposer qu'il y a eu oxydation pendant la réaction, cette oxydation est confirmée par le fait suivant :

Dans la préparation de l'acide *diméthylamiuophosphineux*, si après l'entraînement à la vapeur d'eau, on acidule la solution alcaline par l'acide acétique, il se forme un léger précipité, qui après cristallisation dans le benzène et alcool méthylique, fond à 195° en tube capillaire en se décomposant et à 245° au bloc, il présente les propriétés de l'*acide tétraméthyldiaminodiphénylphosphinique*. La présence de ce composé ne peut non plus s'expliquer que par une oxydation. Sa présence est augmentée, si l'on fait croître dans la préparation, la proportion de PCl^3 par rapport à la diméthylaniline. On l'a obtenu en quantités appréciables dans une opération où on avait fait réagir :

PCl^3	1 molécule
Diméthylaniline	1 molécule

II. *Action du trichlorure de phosphore sur la diéthylaniline.*

Cette réaction opérée en présence de chlorure d'aluminium par Michaëlis et Schenk (*Lieb. Ann.* t. **260**, p. 2) leur a fourni le *chlorure de diéthylaminophosphényle* sous forme d'une huile épaisse, mais ils n'ont pu obtenir les dérivés sous forme cristallisée.

Je n'ai pas été plus heureux.

On prend :

PCl^3	2/10 mol.	$27^{gr},50$
Diéthylaniline	4/10 mol.	$58^{gr},60$

On chauffe à 125° au bain d'huile pendant 3 heures. Après refroidissement on a une masse solide, sur laquelle on verse par petites parties une solution de 64 gr. de carbonate de soude anhydre dans 200 cc. d'eau distillée, on entraîne à la vapeur d'eau, on recueille ainsi 23 gr. de diéthylaniline (soit moins de la moitié de la quantité mise en réaction) ; après repos de 48 h., il

s'est fait un dépôt solide peu abondant; on filtre, précipite par le chlorure de baryum, et la solution est additionnée de solution de chlorure stanneux; le précipité mis en suspension dans l'eau est traité par un courant d'hydrogène sulfuré; après filtration, la solution évaporée laisse un résidu visqueux incristallisable.

Si, dans cette opération, on remplace le chlorure d'étain par le sulfate de cuivre, on obtient un précipité jaune verdâtre, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool en toutes proportions et la solution alcoolique évaporée fournit un vernis qui, lui non plus, ne peut cristalliser.

III. *Action de l'oxychlorure de phosphore sur la diméthylaniline.*

Dans la littérature chimique, je n'ai rien pu trouver sur l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les amines aromatiques tertiaires et les dérivés phosphorés en résultant.

Michler et Walder (*Ber.*, t. **14**, p. 2175), en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur la diméthylaniline, ont obtenu le *tétraméthyldiaminodiphénylméthane :* $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH^2$, corps que j'ai également isolé dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la diméthylaniline.

Dans le but d'obtenir l'*acide tétraméthyldiaminodiphénylphosphinique :* $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P{<}^{O}_{OH}$, j'ai fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur la diméthylaniline en excès suivant la réaction :

$$POCl^3 + 4(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^5 = [CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2P{<}^{O}_{Cl} + 2(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^5, HCl$$

puis, par l'action ultérieure des alcalis en solution aqueuse :

$$[(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2P{<}^{O}_{Cl} + NaOH = [(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4]^2P{<}^{O}_{OH} + NaCl$$

On se sert du même appareil que dans l'action du trichlorure de phosphore sur la diméthylaniline. Dans le ballon, on pèse :

$POCl^3$	M/2	75 gr.
Diméthylaniline.....	4 M/2	142 gr.

On chauffe vers 130° au bain d'huile, quand l'équilibre de température est établi dans le ballon, on constate par le tube en V qu'il y a absorption dans l'appareil, au bout d'un certain temps il se

produit des fumées blanches épaisses, suivies peu après de refoulement. A ce moment on arrête de chauffer (la durée de chauffe est de 8 à 9 h.). Après refroidissement, on ajoute avec précaution 300 cc. de lessive de soude étendus d'eau à 1500 cc., vive réaction, échauffement assez considérable, on entraîne à la vapeur d'eau pour éliminer l'excès de diméthylaniline; on abandonne 24 h.; il se forme un dépôt solide qu'on filtre, lave et sèche. La solution alcaline acidulée par l'acide acétique, précipite, le précipité est essoré (85 gr.), lavé et cristallisé dans un mélange de 1 partie de benzène pour 2 parties d'alcool méthylique.

On obtient un corps cristallisé en petites aiguilles incolores, transparentes, devenant opaques quand on les sèche à l'étuve, fondant en se décomposant vers 199° en tube capillaire et à 249-250° au bloc.

L'acide tétraméthyldiaminodiphénylphosphinique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique et l'alcool méthylique à froid, beaucoup plus soluble à chaud. Il est peu soluble dans le benzène, mais la présence du benzène accélère sa dissolution dans l'alcool. Il se dissout dans les alcalis dilués et décompose le carbonate de soude. Il est soluble dans les acides minéraux, mais insoluble dans l'acide acétique.

Il est stable en présence des alcalis en solution; chauffé même pendant un certain temps avec de la lessive de soude à l'ébullition, il n'est pas sensiblement altéré. Si on le chauffe avec de la chaux, il est décomposé en diméthylaniline et phosphate :

$$2[(CH^3)^2\text{–}N\text{–}C^6H^4]^2P\begin{cases}O\\OH\end{cases} + 3\,Ca\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

$$= (PO^4)^2Ca^3 + 4\,(CH^3)^2\text{–}N\text{–}C^6H^5 + 2\,H^2O$$

On met dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant :

Acide phosphinique	10 gr.
Chaux	10 gr.

On chauffe à 320° au bain d'huile; il distille un liquide huileux, on termine la distillation dans le vide jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien; on recueille ainsi 6 gr. d'un liquide bouillant de 190 à 194° (diméthylaniline : Eb. = 192°), la théorie exige 7gr,80. Le contenu du ballon dissout dans l'acide azotique précipite abondamment par le molybdate d'ammoniaque.

Les acides minéraux, même dilués, le décomposent très rapidement en diméthylaniline et acide phosphorique.

Analyse. — *Dosage de P :* poids de substance, 0gr,8547; poids de P^2O^4Mg, 0gr,3133; poids de P, 0gr,0874 ou P 0/0 10,23. — *Dosage de N :* poids de substance, 0gr,8393; poids de N, 0gr,072058 ou N 0/0, 8,58. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P{<}^{O}_{OH} = C^{16}H^{21}O^2N^2P = 304$; P 0/0 : 10,19; N 0/0, 9.21.

Sel de soude : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P{<}^{O}_{ONa,H^2O}$:

Acide phosphinique	15 gr.
Co^3Na^2	3 gr.
Eau distillée	35 gr.

On ajoute l'acide à la solution de carbonate de soude, on porte à l'ébullition et on filtre; par refroidissement, le sel de soude cristallise, on essore et sèche : 13 gr., on fait cristalliser à nouveau dans 10 cc. d'eau, on sèche dans la cloche sulfurique.

On obtient un sel blanc soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans les alcalis concentrés (lessive de soude).

Analyse. — *Dosage de H^2O :* on place dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant; poids de substance, 2gr,0629 ; perte de poids, 0gr,1122, soit 5,43 0/0. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P{<}^{O}_{ONa,H^2O}$ H^2O 0/0, 5,23. — *Dosage de Na :* par calcination à l'état de métaphosphate de soude; poids de substance (sel de Na desséché), 0gr,8877; poids de PO^3Na, 0gr,2703. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2P{<}^{O}_{ONa}$ PO^2Na, 0gr,2777.

Etude des produits insolubles dans la soude.

Le mélange est traité par 5 fois son poids d'alcool bouillant, on essore les cristaux qui se sont déposés après refroidissement, ils constituent nettement, à l'œil, un mélange. On fait bouillir le tout avec 10 fois son poids d'éther pendant une 1/2 heure; l'éther décanté, coloré en rouge, est évaporé; le résidu cristallisé dans l'alcool absolu *fond à 90°* en tube capillaire.

Le résidu d'épuisement par l'éther est traité par 4 fois son poids d'alcool absolu bouillant, on sépare ainsi un corps peu soluble dans l'alcool bouillant, d'un corps soluble. Ce dernier, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, *fond à 262°*.

Le corps peu soluble dans l'alcool est cristallisé dans 10 fois son poids d'un mélange d'acide acétique et d'eau à 60 0/0 d'acide acétique. Il fond à *318°* au bloc Maquenne.

Le *corps fondant à 90°* ne contient pas de P, c'est le *tétraméthyldiaminodiphénylméthane :* $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH^2$.

Il a été obtenu dans une réaction analogue par Michler et Walder

(*D. ch. G.*, t. **14**, p. 2175) par l'actiou du pentachlorure de phosphore sur la diméthylaniline, sans que ces auteurs en indiquent le mode de formation. Il est à supposer qu'il y a eu oxydation, puis scission de groupements *méthyle* de la diméthylaniline avec formation d'aldéhyde formique, suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}N\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + 2\,PO\text{-}Cl^3 = 2\,H\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}NH^2 + 2\,PCl^3$$

puis, que cet aldéhyde formique sous l'influence déshydratante de l'oxychlorure de phosphore s'est condensé avec la diméthylaniline :

$$H\text{-}CHO + 2\,C^6H^5\text{-}N\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} = H^2C\begin{cases}C^6H^4\text{-}N\text{-}(CH^3)^2\\C^6H^4\text{-}N\text{-}(CH^3)^2\end{cases} + H^2O$$

Il se présente sous forme de cristaux légèrement brunâtres, malgré plusieurs filtrations de sa solution alcoolique bouillante sur le noir animal.

Agité avec une trace de PbO^2 en suspension dans l'eau, puis additionné de quelques gouttes d'acide acétique, il donne une coloration verte fugace.

Analyse. — *Dosage de N* : poids de substance, 0gr,6894 ; poids de N, 0gr,07142, soit N 0/0, 10,32. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH^2 = C^{17}H^{22}N^2 = 254$; N 0/0, 11.

Le *corps fondant à 262°* doit être *l'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine* : $[(CH^3)^2.N.C^6H^4)^3P$, quoique Hanimann (*D. ch. G.*, t. **9**, p. 845) ait indiqué pour son point de fusion, **274°** et Michaelis et Schenk (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 1497), **273°**. Ces auteurs l'ont obtenu dans l'action du trichlorure de phosphore sur la diméthylaniline. Je n'ai pu retrouver dans mes notes si j'ai pris le point de fusion en tube capillaire ou au bloc et les auteurs ci-dessus ne l'indiquent pas non plus, peut être y aurait-il là un moyen d'expliquer l'écart entre les points de fusion.

Il se présente sous forme de petits cristaux incolores; il cristallise dans **3** fois son poids d'alcool absolu; 5 fois son poids d'alcool à 80°. Il est soluble dans les acides minéraux, insoluble dans les alcalis.

Analyse. — *Dosage de N* : poids de substance, 0gr,8036; poids de N, 0gr,0803, soit N 10 0/0. — *Dosage de P* (3 dosages) : poids de substance, 0gr,9646, 1gr,0167, 0gr,9904; poids de $P^2O^7Mg^2$, 0gr,2902, 0gr,2922, 0gr,2924; poids de P, 0gr,0815, 0gr,0816, 0gr,0816; P 0/0, 8,3, 8,8, 2. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P = C^{24}H^{30}N^3P = 391$, N 0/0, 10,40, P 0/0, 7,93; pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P = O = C^{24}H^{30}N^3PO = 407$, N 0/0 10,32, P 0/0, 7,61.

On pourrait hésiter entre ces deux corps dont l'existence est également plausible : le premier résultant de l'action de PCl^3 qui a pris naissance dans la formation du dérivé du diphénylméthane précédent, sur la diméthylaniline, le deuxième de l'action de $POCl^3$ sur la diméthylaniline. Les dosages de phosphore sont en faveur du premier, ainsi que le fait suivant : Michaelis et Soden (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 921) signalent qu'ils n'ont pu arriver à préparer directement *l'oxyde de triphénylphosphine* : $(C^6H^4)^3P=O$; ils obtiennent à sa place *l'hydrate d'oxyde de triphénylphosphine* : $(C^6H^4)^3P<^{OH}_{OH}$ lequel, ensuite, par déshydratation à 100°, fournit l'oxyde de triphénylphosphine.

L'*oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3PO$, a été préparé par Michaelis et Soden (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 921 et *Lieb. Ann.*, p. 229-295) par l'action de l'iodure de méthyle sur *l'oxyde de triphénylphosphine* en alcool méthylique. Il fond à 149-152°.

Corps *fondant à 318°*, cristallise sous forme de petites paillettes, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique pur. Il se dissout dans les acides minéraux dilués, mais non dans les alcalis.

Je pense que c'est *l'hydrate d'oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine* $[(CH^3)^2.N.C^6H^4]^3P<^{OH}_{OH}$.

Analyse. — Pas de dosage de N. — *Dosage de P :* poids de substance, $0^{gr},8963$; poids de $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},2421$; poids de P, $0^{gr},06761$, soit P 0/0, 7,54. — Calculé pour $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P<^{OH}_{OH} = C^{24}H^{33}N^3PO^2 = 425$; P 0/0, 7,29, N 0/0, 9,87.

IV. — *Action de l'oxychlorure de phosphore sur la diéthylaniline.*

On opère comme avec la diméthylaniline.

Dans le ballon on met :

$POCl^3$	M/2	$76^{gr},75$
Diéthylaniline	4 M/2	298 gr.

On chauffe au bain d'huile vers 145-150°, jusqu'à commencement de refoulement dans le tube en U. Après refroidissement, on ajoute avec précaution 160 cc. d'une solution de CO^3Na^2 à 10 0/0 et on entraine à la vapeur d'eau. On abandonne 24 heures et on obtient une masse solide qu'on essore. On a 180 gr. de produit qu'on

traite par 700 cc. d'eau au bain-marie. Il reste 18 gr. d'un produit insoluble. La solution aqueuse chaude est filtrée et reçue dans une solution saturée de CO^3Na^2. Par refroidissement, il se forme un précipité qui est essoré, séché et traité par 3 fois son poids de benzène bouillant dans lequel il se dissout complètement, puis cristallise. On redissout dans l'eau, puis précipite par l'acide acétique. On obtient 80 gr. *d'acide tétréthyldiaminodiphénylphosphinique* brut, qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans 12 fois son poids d'un mélange à parties égales de benzène et d'alcool absolu.

L'acide *tétréthyldiaminodiphénylphosphinique* :

$$[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant vers 195° en tube capillaire en se décomposant et à 253-254° au bloc Maqueune.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu bouillant, la présence du benzène augmentant la vitesse de dissolution; il est soluble dans les acides minéraux, mais insoluble dans l'acide acétique; soluble dans les alcalis, mais précipité par un excès de ceux-ci; il décompose les carbonates alcalins.

Il est assez stable en présence des alcalis en solution, on prend :

Acide phosphinique	10 gr.
Lessive de soude	30 gr.

On chauffe 2 heures à l'ébullition (légère odeur de diéthylaniline), après refroidissement, magma cristallin qu'on essore, le liquide alcalin acidulé par l'acide azotique, contient des traces de phosphates; le produit solide essoré, dissous dans l'eau, est précipité par l'acide acétique, on recueille, 9gr,50, il fond à 250°, au bloc.

L'acide tétréthyldiaminodiphénylphosphinique est décomposé à chaud par la chaux éteinte en acide phosphorique et diéthylaniline :

$$2[C^2H^5)^2\text{–}N\text{–}C^6H^4]^2P\begin{cases}O\\OH\end{cases} + 3\,Ca\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

$$= (PO^4)^2Ca^3 + 4(C^2H^5)^2\text{–}N\text{–}C^6H^5 + 2H^2O$$

On met dans un appareil à distiller dans le vide le mélange de :

Acide phosphinique	10 gr.
Chaux	6gr,50

On chauffe au bain d'huile vers 230°. Un liquide commence à distiller, on continue à chauffer jusqu'à 250-260° et on maintient à cette température jusqu'à la fin de la distillation (odeur de PH^3). On recueille 5 gr. de liquide qui, distillé à la pression normale, bout à 212-216°. Le résidu du ballon, dissous dans l'acide azotique, précipite abondamment par le molybdate d'ammoniaque.

Chauffé pendant quelques minutes avec de l'acide chlorhydrique, même dilué, il donne après alcalinisation une couche sensible de diéthylaniline et la solution contient des phosphates.

Analyse. — *Dosage de P* : poids de substance, 0gr,8039; poids de $P^2O^7Mg^2$, 0gr,2483; poids de P, 0gr,06934, soit P 0/0, 8,63. — *Dosage de N* : poids de substance, 1gr,0378; poids de N, 0gr,07602, soit N 0/0, 7,33. — Calculé pour $[(C^2H^5)^2.N.C^6H^4]^2P<^{O}_{OH} = C^{20}H^{30}N^2P.O^2 = 360$; P 0/0, 8,61, N 0/0, 7,77.

Monochlorhydrate :

Acide phosphinique	5 gr.
Solution titrée à 10 0/0 d. HCl	5cc,10

On met l'acide phosphinique dans une capsule de verre, on verse goutte à goutte la solution d'acide chlorhydrique, la solution de l'acide est incomplète : le monochlorhydrate ne doit donc pas se former.

Bichlorhydrate :

Acide phosphinique	5 gr.
Solution titrée à 10 0/0 de HCl	10cc,20

On verse goutte à goutte l'acide chlorhydrique sur l'acide phosphinique, il y a faible échauffement, puis finalement dissolution. On place dans le vide sulfurique, on obtient une masse visqueuse transparente, qu'on délaie dans l'alcool, on ajoute de l'acétone et au bout de quelques heures la masse cristallise; on essore rapidement, lave à l'acétone, sèche entre deux papiers et met quelques instants à l'étuve à 60°.

On a 6 gr. d'un produit assez mal cristallisé, très hygroscopique. Il se décompose vers 100° sans que l'on observe de fusion nette, et fond peu nettement vers 185° au bloc.

Analyse. — Dans le but de déterminer l'eau de cristallisation, j'ai placé un poids donné de substance dans le vide sulfurique jusqu'à perte de poids : poids de substance, 2gr,2815; perte de poids, 0gr,0690, soit 0/0, 3,02. Cette perte ne correspond à aucun état d'hydratation (0 mol. 72 d'H^2O), il y a plutôt lieu de supposer que le chlorhydrate s'est dissocié en perdant 3,02 0/0 d'HCl. — *Dosage de Cl* : poids de substance desséchée, 0gr,4249; poids de AgCl, 0gr,2418;

poids de Cl, 0gr,0598, soit 14,07 0/0. — Calculé pour $[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{OH}.2\,HCl$ $= C^{30}H^{34}N^2PO^2Cl^2 = 433$, Cl 0/0, 16,39; calculé pour un monochlorhydrate $C^{30}H^{33}N^2PO^2Cl = 396,5$, Cl 0/0, 9,20. En tenant compte de la perte de poids dans le vide et en supposant que cette perte est de l'acide chlorhydrique, on obtient : Cl 0/0, 16,5.

En tenant compte de la perte de poids dans le vide et en supposant que cette perte est de l'acide chlorhydrique, on obtient : Cl 0/0, 16,5.

Sel de soude. — On met dans un vase de Bohême :

Acide phosphinique	12 gr.
Solution de carbonate de soude à 10 0/0	17cc,6
Eau distillée	20 cc.

On porte au bain-marie bouillant. Par refroidissement le sel de soude cristallise, on essore et sèche. On le fait recristalliser dans 20 cc. d'eau et sèche 2 jours dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

Le sel de soude se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline, soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Il est insoluble dans les alcalis.

Analyse. — *Dosage de H^2O.* Dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant : poids de substance, 2gr,0597; perte de poids, 0gr,4857, soit 0/0, 23,58. — Calculé pour $[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{ONa}.7\,H^2O = C^{30}H^{42}O^9N^2PNa = 508$; H^2O 0/0, 25; calculé pour $6\,H^2O = 490$; H^2O 0/0, 22,03. — *Dosage de Na* : par calcination du sel de Na desséché, à l'état de PO^3Na : poids de substance, 0gr,10037; poids de PO^3Na, 0gr,2515. — Calculé pour $[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{ONa} = C^{28}H^{28}N^2PO^3Na$ $= 412$; PO^3Na, 0gr,2484.

Sel de baryum. — On dissout :

Sel de Na de l'acide phosphinique	5 gr.

dans 10 fois son poids d'eau. On ajoute une solution à 1/10 de chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité. On essore, lave, sèche et fait cristalliser dans 6 fois son poids d'alcool à 50°.

C'est un sel incolore bien cristallisé, extrêmement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'eau bouillante.

Analyse. — *Dosage de H^2O.* Dans le vide sulfurique : poids de substance, 1gr,9854; perte de poids, 0gr,2097, soit 0/0, 10,56. — Calculé pour $\begin{matrix}[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{O}\\ [(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{O}\end{matrix}>Ba, 6\,H^2O = C^{40}H^{56}N^4P^2O^4Ba, 6\,H^2O = 963$; H^2 0/0, 11,2,

et pour : sel de Ba, $2C^2H^6O = 947$; C^2H^6O 0/0, 10,51. Vu son extrême solubilité dans l'alcool, il ne serait peut-être pas impossible qu'il cristallise avec 2 molécules d'alcool. — *Dosage de Ba* : il y a eu accident de dosage (chute de précipité en le versant dans le creuset) : poids de substance, 0gr,9096; poids de SO^4Ba, 0gr,14004, soit Ba 0/0, 15,5. — Calculé pour

$$\begin{matrix}[(C^2H^5)^2.N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{O}\\[(C^2H^5)^2.N.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{O}\end{matrix}>Ba = C^{40}H^{56}N^4P^2O^4Ba = 855;\ \text{Ba 0/0, 16,02.}$$

Les produits secondaires prenant naissance dans l'action de $POCl^3$ sur la diéthylaniline, n'ont pas été examinés.

V. — *Action de l'acide phosphorique sur l'aniline.*

Le but de ce travail était de préparer des composés organiques du phosphore assimilables par l'organisme. Pour déterminer les variations de l'activité thérapeutique et de la toxicité sous l'influence des substitutions à l'azote, j'ai cherché à obtenir les les acides aminophénylphosphiniques : $NH^2.C^6H^4.P\begin{matrix}/O\\ \text{—}OH\\ \backslash OH\end{matrix}$ et $[NH^2.C^6H^4]^2P\leqslant^{O}_{OH}$. Ces acides sont connus : Michaelis et Benzinger (*D. ch. G.*, t. 9, p. 513) et (*Lieb. ann.*, t. **188**, p. 275) et Dorken (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 1505), mais leur préparation est longue : on part des acides phénylphosphiniques correspondants, on les nitre, puis on les réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il ne fallait pas songer à faire réagir les dérivés halogénés du phosphore sur l'aniline, car de cette façon on obtient des phosphamides : Michaelis et Soden (*Lieb. ann.*, t. **229**, p. 334), Schiff (*Lieb. ann.*, t. **101**, p. 302) et des composés chlorés et phosphorés à l'azote, appelés N-phosphines, N-chlorophosphines : Michaelis et Schulze (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 2937 et t. **27**, p. 2575), Lemoult (*C. R.*, t. **136**, p. 1666), Autenrieth et Rudolph (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 2099), Caven (*Chem. Soc.*, t. **81**, p. 1362). J'ai alors essayé de répéter avec l'acide phosphorique et l'aniline, la réaction qui avait fourni à Béchamp l'acide aminophénylarsinique, mais, après avoir fait varier les proportions relatives d'acide phosphorique et d'aniline, puis la température et la durée de réaction, je n'ai jamais pu obtenir que du *pyrophosphate d'aniline*, sans la moindre trace d'*acide aminophénylphosphinique*, $P^2O^7H^4$, $2C^6H^5NH^2$, F. 200°.

Conclusions.

I. *Action de PCl^3 sur la diméthylaniline.* — En chauffant au bain-marie à 70° un mélange de 1 molécule de PCl^3 et de 2 molé-

cules de diméthylaniline, pendant 3 heures, j'ai obtenu le *chlorure de diméthylaminophénylphosphényle*, suivant l'équation :

$$2(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^5 + PCl^3 = (CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4\text{-}PCl^2 + (CH^3)^2N\text{-}C^6H^5, HCl$$

puis par action ultérieure du carbonate de soude :

$$(CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4\text{-}PCl^2 + 2H^2O = (CH^3)^2\text{-}N\text{-}C^6H^4\text{-}P\begin{matrix}(OH)^2\\ O\end{matrix} + 2HCl$$

l'acide diméthylaminophénylphosphineux, F. 163°, et accessoirement :

1° *Oxyde de tétraméthyldiaminodiphénylphosphine* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2{=}POH$, corps cristallisant dans le benzène, F. 169°.

Son oxydation par l'eau oxygénée fournit l'*acide tétraméthyldiaminodiphényphosphine* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4)]^2P{<}^{O}_{OH}$;

2° *Hydrate d'oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine*? $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P{<}^{OH}_{OH}$, insoluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool, cristallise en acide acétique aqueux, F. 321° au bloc Maquenne.

II. *Action du trichlorure de phosphore sur la diéthylaniline.* — La préparation de l'*acide diéthylaminophénylphosphineux* ne m'a fourni qu'un corps visqueux incristallisable.

III. *Action de $POCl^3$ sur la diméthylaniline.* — En faisant réagir 1 molécule de $POCl^3$ sur 4 molécules de diméthylaniline à 130° au bain d'huile, puis traitant le produit par NaOH, j'ai obtenu :

1° *Acide tétraméthyldiaminodiphénylphosphinique*, F. 249-250° au bloc, insoluble dans l'eau, insoluble acide acétique, cristallise en alcool méthylique, soluble dans les alcalis et les acides minéraux, assez stable en présence des alcalis en solution; décomposé en milieu acide en diméthylaniline et acide phosphorique.

Sel de soude ; soluble dans l'eau et l'alcool, cristallise avec une molécule d'eau;

2° *Tétraméthyldiaminodiphénylméthane* : $[(CH^3)^2.N.C^6H^4]^2CH^2$, F. 90°;

3° *Oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine* : $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3P{=}O$, F. 262°, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis, cristallise dans 3 fois son poids d'alcool absolu ;

4° *Hydrate d'oxyde d'hexaméthyltriaminotriphénylphosphine*, déjà obtenu dans l'action de PCl^3 sur diméthylaniline.

IV. *Action de $POCl^3$ sur la diéthylaniline.* — L'opération précédente réalisée avec $POCl^3$ et la diéthylaniline, m'a donné :

Acide tétréthyldiaminodiphénylphosphinique :

$$[(C^2H^5)^2N.C^6H^4]^2P\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

F. 253-254° au bloc Maquenne, insoluble dans l'eau, assez soluble alcool à 95°, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique qui le précipite des solutions de son sel de sodium, se dissout dans les alcalis non en excès, assez stable en présence des alcalis, décomposé rapidement en présence des acides minéraux en diéthylaniline et acide phosphorique.

Monochlorhydrate : je n'ai pu le préparer.

Bichlorhydrate : sel hygroscopique, facilement dissociable.

Sel de soude : cristallise avec 6 ou 7 molécules d'eau, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans les alcalis.

Sel de baryum : très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.

V. *Action de PO^4H^3 sur aniline.* — A fourni uniquement du pyrophosphate d'aniline.

N° 150. — Sur quelques dérivés hétérocycliques des o-aminophénols substitués, par A. KORCZYNSKI (collaborateur St. OBARSKI).

(15.10.1923.)

La phénoxazine donne deux principaux types de dérivés : les phénoxazones, qui contiennent de l'oxygène en groupement quinonique, et les phénoxazimes, renfermant, à la place de l'oxygène des précédents, le groupe NH.

On peut obtenir les amines dérivant de la phénoxazone par l'oxydation des *o*-aminophénols. De cette manière, Zincke et Hebebrandt (1) ont obtenu le premier représentant de cette série, l'amino-3-phénoxazone, par l'oxydation de l'*o*-aminophénol au moyen de la quinone. La constitution de ce corps a été prouvée par O. Fischer et ses collaborateurs (2) qui se sont servis de l'oxyde de mercure comme agent oxydant. L'aminophénoxazone n'est pas

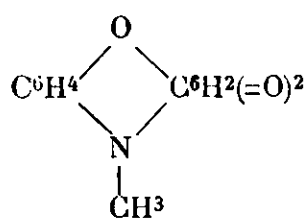
(1) *Ann. d. Chem.*, t. **226**, p. 61.
(2) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2784; t. **28**, p. 293.

l'unique produit de l'oxydation de l'*o*-aminophénol, il se forme aussi de la triphéndioxazine, comme l'ont démontré O. Fischer et Trost (1).

En oxydant l'acide amino-3-oxy-4-benzoïque par l'acide chromique, Diepolder (2) a obtenu l'acide carboxylique de l'aminophénoxazone, il a prouvé ainsi que dans une molécule de ce composé, où se trouvent les groupes OH et NH^2 dans la position ortho, le groupe COOH, qui occupe la position para en rapport à l'hydroxyle, subit une élimination.

Nous rencontrons un pareil exemple d'élimination d'un substituant dans la synthèse de la diméthyl-méthoxyaminophénonoxazone effectuée par Henrich et Schierenberg (3), par l'oxydation de l'éther monométhylique de l'amino-orcine et dans la synthèse de l'éthoxy-amino-phénoxazone qui a été obtenue par l'oxydation de l'éther monoéthylique de l'aminorésorcine. Dans ces synthèses, l'agent oxydant était l'oxygène atmosphérique, utilisé dans un cas semblable par Kehrmann (4).

La formation de l'*o*-quinone de la N-méthyl-phénoxazine :



par l'oxydation du méthyl-aminophénol (5), présente un cas particulier. Il est évident que l'oxydation des *o*-aminophénols peut fournir des combinaisons qui appartiennent aux différents types.

Suchodolski, qui s'est occupé de l'action du chloranile sur les différentes amines, a rapporté dans sa dissertation (6) que, par l'action du chloranile sur le chloro-4-amino-2-phénol, se forme un corps rouge foncé, qui se dissout en acide sulfurique concentré et se reprécipite inaltéré par l'eau, ne fond pas à 300° et répond à la formule $C^{17}H^7O^2N^2Cl$. On pourrait alors considérer ce composé comme l'amino-3-chloro-6-phénoxazone qui se formerait par élimi-

(1) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 3084.
(2) *D. ch. G.*, t. **29**, p. 1756.
(3) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **70**, p. 329, 365.
(4) *D. ch. G.*, t. **39**, p. 134.
(5) *D. ch. G.*, t. **32**, p. 3514.
(6) *Soc. Scient. de Poznan*, Travaux d. l. classe d. scienc. mathém. et natur., t. **1**.

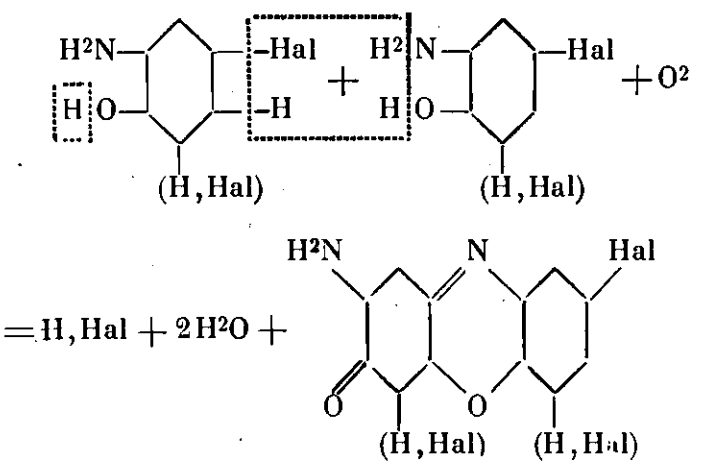
nation de l'atome de chlore dans une des deux molécules agissantes du chloro-4-amino-2-phénol.

Le but de ce travail a été de prouver de quelle manière se comportent sous l'action oxydante du chloranile les autres halogéno-*o*-aminophénols qui contiennent un ou deux atomes d'halogène. On a voulu voir si tous les halogènes s'éliminent aussi facilement en effectuant la formation de l'anneau oxazinique, et si le nombre des substituants n'a aucune influence sur la susdite réaction. On ne pourrait ignorer cette dernière éventualité parce que l'oxydation des *o*-aminophénols fournit, comme on l'a dit, des corps d'une constitution différente.

Pour ces études on s'est servi des *o*-aminophénols suivants: Bromo-4-amino-2-phénol, dibromo-4.6-amino-2-phénol, diiodo 4.6-amino-2-phénol, chloro-4-bromo-6-amino-2-phénol, ainsi que du nitro-4-amino-2-phénol. On a effectué la réaction en solution alcoolique en laissant agir une molécule du chloranile sur deux molécules d'*o*-aminophénol. Dans tous les cas où l'on s'est servi d'un halogéno-aminophénol, le produit de la réaction a été une amino-phénoxazone substituée.

Alors l'halogène qui occupe la position para par rapport au groupe phénolique subit l'élimination d'une des deux molécules qui se condensent.

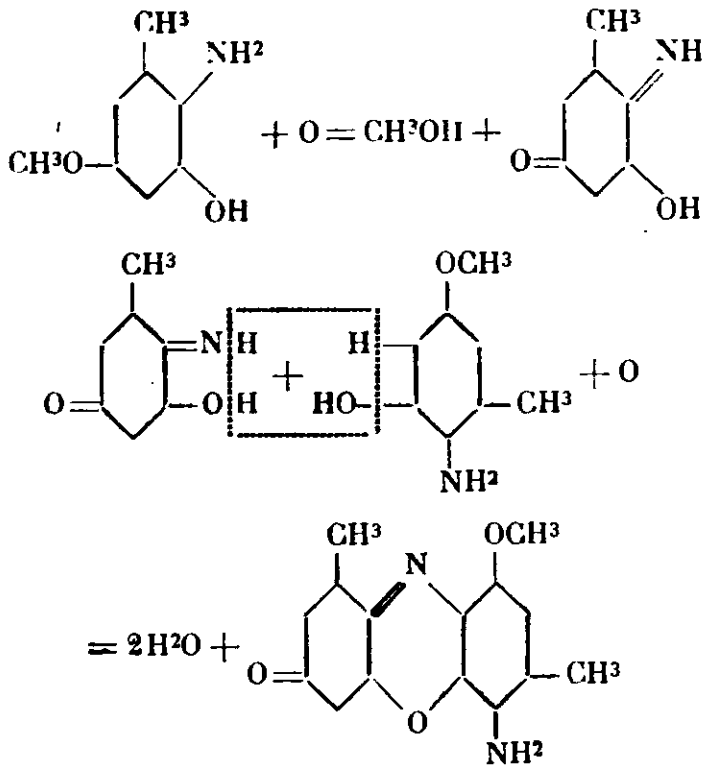
La réaction s'exprime par l'équation suivante:



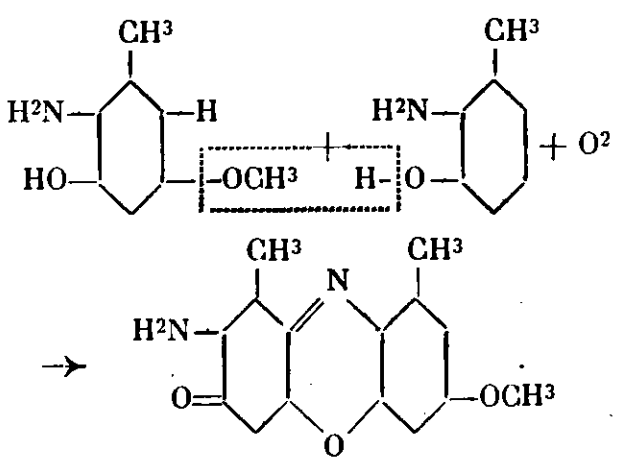
ce fait, et l'oxydation sus-mentionnée de l'acide amino-oxybenzoïque étudiée par Diepolder (1) montrèrent que l'interprétation adoptée par Henrich et Schierenberg (2) pour le processus de

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

l'oxydation de l'éther monométhylique de l'amino-orcine :



pourrait être remplacée par la suivante :



Nous avons supposé qu'un groupe NO^2 pourrait être également éliminé dans cette réaction comme les halogènes et le carboxyle, en conduisant à la fermeture de l'anneau hétérocyclique. Pour étudier cette réaction, on a choisi le nitro-4-amino-2-phénol, mais on n'a pas obtenu l'amino-phénoxazone nitrée ; au contraire, le produit qui s'est formé après une longue ébullition avec du chloranile a manifesté une profonde différence avec les aminophénaxozones. Nous nous sommes encore occupé de l'étude de sa constitution.

Pour les synthèses des amino-phénoxazones halogénées il a été nécessaire de se servir des halogéno-*o*-aminophénols qui ont les substituants 1 : 2 : 4 (: 6); nous les avons obtenus par réduction des nitrophénols correspondants d'une constitution bien connue. On a abandonné la méthode qui consiste dans l'action des métaux et des acides, comme une méthode incommode, et on a essayé la méthode catalytique de Sabatier ainsi que celle de Mailhe et Murat (1) qui consiste dans l'action de l'eau en présence du cuivre sur les nitrophénols. Ces deux méthodes ne fournissent pas le produit cherché sans doute à cause de leur application à un corps halogéné. On a essayé l'action de l'hydrosulfite de soude, mais sans obtenir un rendement satisfaisant. La réduction électrolytique est une meilleure méthode. On a effectué l'éleotrolyse en solution alcoolique acidifiée par l'acide sulfurique, la réduction se fait mieux qu'en solution alcaline (2). Après avoir terminé la réduction on a distillé l'alcool, recueilli le produit qui s'est séparé et on l'a cristallisé dans l'eau; le produit a été un mélange d'amine libre et de son sulfate et la quantité d'amine libre a été plus grande toutes les fois qu'il avait plus de substituants.

Pour caractériser les *o*-aminophénols qui n'étaient pas notés dans la littérature, on a préparé leurs dérivés acétylés et les benzoxazols substitués. Quand la réaction avec l'anhydride acétique n'a pas conduit aux méthyl-2-benzoxazols substitués, on s'est servi de la méthode de Niementowski (3) qui consiste dans la distillation sèche aveo l'acétamide. Les mercaptobenzoxazols ont été préparés par l'action du thiophosgène, de la même manière que Chetmicki (4) a obtenu le carbonylaminophénol par l'action du phosgène.

Partie expérimentale.

4-Chloro-2-aminophénol. — La réduction électrolytique a été effectuée de la manière suivante : le mélange de 150 gr. d'alcool, 35 gr. d'acide sulfurique concentré, 50 gr. d'eau et 30 gr. de chloro-4-nitro-2-phénol a été placé dans un vase poreux dans lequel se trouvait la cathode de plomb. Ce récipient a été placé dans un verre aveo de l'acide sulfurique d'une densité de 1,1, qui renfermait l'anode de plomb. La réduction a été effectuée à la température de 70° avec un courant d'une densité de 8-9 amp./dm² et

(1) *Bull. Soc. chim.* [4], t. 7, 1910, p. 925.
(2) *Zeit. f. Electroch.*, t. 30, p. 133.
(3) *D. ch. G.*, t. 30, p. 3062.
(4) *D. ch. G.*, t. 20, p. 177.

d'une f. é. m. de 6-10 V. Après avoir chassé l'alcool par distillation, on a recueilli le produit qui s'est séparé et on l'a cristallisé dans l'eau.

Le rendement a été 60-70 0/0 de la quantité théorique. On a chauffé pendant 15 minutes au reflux le mélange de l'amine libre et de son sel avec 5 parties d'anhydride acétique et on a versé le produit acétylé dans l'eau. Il a été cristallisé dans l'alcool étendu. P. F. 185°.

Analyse. — 0gr,2216 ont donné 14cc,9 N (T = 22°, P. = 751 mm). — Calculé pour $C^8H^8O^2NCl$: N 0/0, 7,55. — Trouvé : N 0/0, 7,69,

Un chauffage avec l'anhydride acétique pendant 2 heures a fourni un produit diacétylé. P. F. 201°.

Analyse. — 0gr,1299 ont donné 7cc,0 N (T = 16°, P = 754 mm). — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3NCl$: N 0/0, 6,11. — Trouvé : N 0/0, 6,31.

Chloro-4-bromo-6-amino-2-phénol. Cette combinaison a été préparée de la même manière que la précédente. Le dérivé acétylé cristallisé dans l'alcool fond à 150°.

Analyse. — 0gr,1380 ont donné 6cc,0 N (T = 15°, P, = 760 mm). — Calculé pour $C^6H^7O^2NClBr$; N 0/0, 5.3. — Trouvé : N 0/0, 5,13.

Le *bromo-4-amino-2-phénol*, le *dibromo-4.6-amino-2-phénol*, et le *diiodo-4.6-amino-2-phénol* ont été préparés de la même manière, on les a caractérisés par les dérivés décrits ci-dessous.

Méthyl-2-chloro-5-benzoxazol. Ce composé a été préparé par la distillation sèche d'un mélange équimoléculaire du chloro-4-amino-2-phénol et d'acétamide dans un tube scellé à la T de 220-250°. Le produit qui est soluble dans la plupart des dissolvants organiques cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunâtres. P. F. 63°.

Analyse. — 0gr,0923 ont donné 6cc,5 N (T = 19°, P. = 755 mm.); 0gr,1204 donnent 0gr,1046 AgCl. — Calculé pour C^3H^6ONCl : N 0/0, 8,36 ; Cl 0/0, 21.16. — Trouvé : N 0/0, 8,18 ; Cl 0/0, 21,49.

Méthyl-2-bromo-5-benzoxazol. On a préparé ce composé de la manière mentionnée à partir du bromo-4-amino-2-phénol. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres qui fondent à 70°. Il se dissout dans les dissolvants organiques les plus usités.

Analyse. — 0gr,1290 ont donné 7cc,5 N (T = 20°, P. = 758 mm.); 0gr,1283 donnent 0gr,1127 AgBr. — Calculé pour C^8H^6ONBr : N 0/0, 6,61 ; Br 0/0, 37,52. — Trouvé : N 0/0, 6,7 ; Br 0/0, 37,38.

Méthyl-2-chloro-5-bromo-7-benzoxazol. On s'est servi aussi de la méthode de Niementowski en préparant ce composé à partir du chloro-4-bromo-6-amino-2-phénol. Il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunâtres qui fondent à 117° et se dissolvent plus difficilement que les dérivés mentionnés de la benzoxazone.

Analyse. — 0gr,1204 ont donné 6cc,2 N (T = 18°, P. = 745 mm.) — Calculé pour $C^8H^5ONClBr$: N 0/0, 5,9. — Trouvé : N 0/0, 5,9.

Méthyl-2-dibromo-6.7-benzoxazol. Ce composé a été obtenu de la manière décrite et purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Il forme des aiguilles jaunâtres qui fondent à 127°.

Analyse. — 0gr,0830 ont donné 3cc,N (T = 20°, P. = 758 mm.) ; 0gr,1020 donnent 0gr,1310 AgBr. — Calculé pour $C^8H^5ONBr^2$: N 0/0, 4,82 ; Br 0/0, 54,9. — Trouvé : N 0/0, 4,86 ; Br 0/0, 54,6.

Mercapto-2-chloro-5-benzoxazol. On a traité à température ordinaire la solution pyridinique du chloro-4-amino-2-phénol avec la quantité calculée du thiophosgène, goutte à goutte. Le liquide brunit et s'échauffe. Après 24 h. on le verse dans de l'acide sulfurique étendu. Le produit recueilli à la trompe, fortement coloré, est lavé avec de l'eau et cristallisé dans l'alcool en se servant du noir animal. La combinaison pure forme des aiguilles jaunâtres qui fondent à 275°, se dissolvent dans les dissolvants organiques usuels et sont presque insolubles dans l'eau. Elle se dissout aussi dans les alcalis caustiques, les acides la précipitent de cette solution. Elle se dépose aussi d'une solution ammoniacale par évaporation d'ammoniaque.

Analyse. — 0gr,0841 ont donné 5cc,6 N (T = 17°, P. = 750 mm.) ; 0gr,2218 donnent 0gr,2271 $BaSO^4$. — Calculé pour C^7H^4ONClS : N 0/0, 7,5 ; S 0/0, 17,2. — Trouvé : N 0/0, 7,7 ; S 0/0, 17,1.

Mercapto-2-bromo-5-benzoxazol. Cette combinaison a été obtenue à partir du bromo-4-amino-2-phénol de la même manière que la précédente ; elle cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres qui fondent à 283° et ressemblent en solubilité et autres propriétés aux composés précédents.

Analyse, — 0gr,1350 ont donné 6cc,9 N (T = 17°, P. = 757 mm.) ; 0gr,3386 donnent 0gr,3453 $BaSO^4$. — Calculé pour C^7H^4ONBrS : N 0/0, 6,0 ; S 0/0, 13,9. — Trouvé : N 0/0, 5,99 ; N 0/0, 14,0.

Mercapto-2-chloro-5-bromo-7-benzoxazol. On a obtenu ce composé à partir du chloro-4-bromo-6-amino-2-phénol de la manière

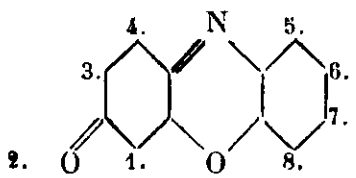
décrite. Il forme des aiguilles jaunâtres fondant à 228° et se dissout un peu plus difficilement que le benzoxazol précédent.

Analyse. — 0gr,0852 ont donné 3cc,7 N (T = 16°, P. = 761 mm.); 0gr,1074 donnent 0gr,0970 $BaSO^4$. — Calculé pour $C^7H^3ONClBrS$: N 0/0, 5,2; S 0/0, 12,1. — Trouvé : N 0/0, 5,1; S 0/0, 12.4.

Mercapto-2-dibromo-5.7-benzoxazol. La synthèse de ce composé à partir du dibromo-4.6-amino-2-phénol était analogue aux précédentes. Le produit cristallise en aiguilles jaunâtres, fondant à 235° de même solubilité que le composé chlorobromé.

Analyse. — 0gr,1033 ont donné 3cc,9 N (T = 17°, P. = 761 mm.); 0gr,1928 donnent 0gr,1447 $BaSO^4$. — Calculé pour $C^7H^3ONBr^2S$: N 0/0, 4,53; S 0/0, 10,3. — Trouvé : N 0/0, 4,45; S 0/0, 10,3.

Nous trouvons dans la littérature différents systèmes de la désignation des positions occupées par les substituants dans la molécule des aminophénoxazones : nous adoptons celle qui est exprimée par le schéma suivant :



Amino-3-bromo-6-phénoxazone. Après avoir mélangé les solutions bouillantes alcooliques d'une molécule de chloranile et de 2 molécules du bromo-4-amino-2-phénol, on a chauffé une 1/2 heure au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant. Le produit de la réaction qui se sépare pendant le chauffage est d'un brun rouge; il a été filtré à chaud à la trompe et cristallisé successivement dans nitrobenzène et pyridine, qu'on a additionnée d'eau jusqu'à une minime opalescence. La combinaison pure forme de petites aiguilles d'un rouge foncé qui ne fondent pas à 300°; elle se dissout difficilement même dans une grande quantité d'alcool, d'acide acétique glacial, d'éther ou d'acétone et un peu plus facilement dans l'aniline, le nitrobenzène ou la pyridine. Elle est insoluble dans les acides étendus; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur bleu foncé, après dilution avec de l'eau, la solution change de couleur, devient rouge et précipite le corps inaltéré. Bouillie dans une solution de soude caustique elle se dissout lentement et devient de couleur rouge.

Analyse. — 0gr,1563 ont donné 0gr,1012 AgBr. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2N^2Br$ Br 0/0, 27,46. — Trouvé : Br 0/0, 27,55.

Amino-3-chloro-6-dibromo-1.8-phénoxazone. Cette combinaison a été préparée avec du chloro-4-bromo-6-amino-2-phénol de la manière décrite. Elle cristallise dans le nitrobenzène ou la pyridine et donne de petites aiguilles d'un rouge foncé qui ne fondent pas à 300°.

En acide sulfurique concentré, elle se dissout en rouge violet et après dilution avec de l'eau elle se reprécipite inaltérée. Les propriétés de ce composé ressemblent à celles des phénoxazones décrites.

Analyse. — 0gr,1394 donnent 11cc,9 N (T = 21°, P. = 760 mm.). — Calculé pour $C^{12}H^5O^2N^2ClBr$: N 0/0, 6,9. — Trouvé : N 0/0, 7,2.

Amino-3-tribromo-1.6.8-phénoxazone. On a obtenu ce composé à partir du dibromo-4.6-amino-2-phénol de la manière mentionnée plus haut. It a été cristallisé en nitrobenzène et en pyridine et forme de petites aiguilles d'une couleur rouge foncé qui ne fondent pas à 300°.

La solution en acide sulfurique concentré est rouge foncé et précipite le corps inaltéré après la dilution par de l'eau.

Analyse. — 0gr,1421 ont donné 7cc,7 N (T = 18°, P. = 757 mm.); 0gr,1184 donnent 0gr,1488 AgBr. — Calculé pour $C^{12}H^5O^2N^2Br^3$: N 0/0, 6,2; Br 0/0, 53,4. — Trouvé : N 0/0, 6,3; Br 0/0, 53,4.

Amino-3-triiodo-1.6.8-phénoxazone. Ce dérivé a été obtenu avec du diiodo-4.6-amino-2-phénol et on l'a purifié comme les autres phénoxazones. Il est rouge foncé, ne fond pas à 300° et se dissout en acide sulfurique concentré d'une couleur bleu foncé. L'eau additionnée à cette solution ne provoque ni la précipitation ni un changement de couleur.

Analyse. — 0gr,1144 ont donné 0gr,1367 AgI. — Calculé pour $C^{12}H^5O^2N^2I^3$: I 0/0, 64,5. — Trouvé : I 0/0, 64,5.

Les aminophénoxazones étudiées ne manifestent pas une différence appréciable dans leur couleur. Elles sont difficilement combustibles et c'est pourquoi la méthode de Baubigny et Chavanne pour le dosage des halogènes ne pourrait pas être appliquée, donnant par combustion incomplète des résultats trop bas. On s'est servi de la méthode de Bacon (1), qui consiste dans l'action du sodium métallique sur la solution du corps analysé en alcool absolu; elle est plus commode que la combustion en présence de chaux qui a fourni les mêmes résultats dans les cas étudiés.

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1909, t. **31**, p. 49; *Chem. News*, 1909, t. **99**, p. 6.

L'action du chloranile sur le nitro-4-amino-2-phénol est très lente. Après 8 h. de chauffage de la solution alcoolique au bain-marie on a obtenu un produit brun, contenant une quantité du chloranile inaltéré. On a purifié ce produit en épuisant par la pyridine bouillante le chloranile et les autres impuretés, ce qui a fourni un corps d'une couleur rouge orange. Il a été cristallisé en beaucoup de nitrobenzène et a formé de petites aiguilles d'une couleur rouge orange qui ne fondent pas à 300°. Les liquides-mères présentent une fluorescence d'un jaune verdâtre, ce qui est caractéristique pour les triphéndioxazines. Nous nous sommes occupé de l'étude de la constitution de ce composé.

(Institut de chimie organique de l'Université de Poznan).

N° 151. — Sur la transposition hydrobenzoïnique. I. Étude de l'hydranisoïne, par MM. M. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF.

(9.11.1923.)

La transposition hydrobenzoïnique, qui consiste dans la transformation de l'hydrobenzoïne ou diphénylglycol symétrique en aldéhyde diphénylacétique :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHO$$

est considérée généralement comme une réaction typique des diarylglycols symétriques (1).

Or, en examinant la bibliographie du sujet, on est frappé par le petit nombre de faits relatifs à cette réaction.

En effet, en dehors de l'hydrobenzoïne elle-même, de son stéréoisomère, l'isohydrobenzoïne (2), et de la *p-p'*-dichloro-hydrobenzoïne (3), aucun exemple de transposition hydrobenzoïnique n'a été signalé jusqu'à présent. Nos études sur les triarylglycols méthoxylés (4) ont attiré notre attention sur le premier terme de cette série, le dianisylglycol ou hydranisoïne $CH^3O.C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^4.OCH^3$. Ce glycol qui a été depuis longtemps préparé

(1) Par contre, en série grasse, les glycols de ce type se déshydratent toujours sans transposition :

$$R\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R$$

(2) Breuer et Zincke, *Lieb. Ann.*, 1879, t. 198, p. 151.

(3) Montagne, *R. tr. ch. P.-B.*, 1902, t. 21, p. 30.

(4) Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 445.

par Samosadsky (1) a été étudié au point de vue de sa déshydratation par Rossel (2). D'après cet auteur, l'hydranisoïne ne se transposerait pas, par l'action des déshydratants, en aldéhyde dianisylacétique, mais elle fournirait un produit auquel on a donné le nom de désoxyanisoïne, par analogie avec la désoxybenzoïne.

La seule raison expérimentale invoquée par Rossel en faveur de cette manière de voir est que l'oxydation chromique aurait donné de l'aldéhyde et de l'acide anisique.

Plus tard la désoxyanisoïne a été obtenue régulièrement par diverses réactions non susceptibles de transpositions, d'abord par Wiechell (3), en hydratant le dianisylacétylène, puis par Apitzsch (4), en réduisant l'anisoïne par $SnCl^2$, et enfin par Irwine et Moodie (5), en distillant l'anisoïne avec de la poudre de zinc dans un courant de CO^2.

Malgré une différence notable dans les points de fusion (95° d'après Rossel, 108-109° d'après Wiechell, Irwine et Moodie, 110-111°, d'après Apitzsch), le produit fusible à 95° fourni par la déshydratation de l'hydranisoïne a été considéré comme identique aux produits obtenus ultérieurement sans qu'une comparaison directe ait jamais été faite.

Les conclusions de Rossel nous ont paru discutables, car nous avons précisément observé que dans le cas des triarylglycols méthoxylés, chaque fois qu'il se trouve un groupe anisyle au voisinage de la fonction alcool secondaire, il y a formation non pas d'une désoxybenzoïne, mais d'une aldéhyde trisubstituée :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHO$$

On devait donc s'attendre à ce que l'hydranisoïne, dans laquelle cette condition est réalisée deux fois, conduise exclusivement à la formation de l'aldéhyde transposée.

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHO$$

(1) Samosadsky, *Zeit. f. Chem.*, 1867, t. **3**, p. 678; 1868, t. **4**, p. 643. — *Bull. Soc. chim.* (2), 1868, t. **9**, p. 499; (2), 1869, t. **12**, p. 302.

(2) Rossel, *Lieb. Ann.*, 1869, t. **151**, p. 40.

(3) Wiechell, *Lieb. Ann.* 1894, t. **279**, p. 339.

(4) Apitzsch, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1803.

(5) Irwine et Moodie, *Journ. chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 542.

Nous avons donc été amenés à reprendre le travail de Rossel et à soumettre à une comparaison directe la désoxyanisoïne des réactions non transpositrices $CH^3O.C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4.OCH^3$ et le produit de déshydratation de l'hydranisoïne.

Cette étude nous a aussitôt montré que les deux produits (1) sont bien différents : le produit de déshydratation de l'hydranisoïne fond à 104-105° (et non à 95° comme l'indique Rossel), mais un mélange de ce corps avec la désoxyanisoïne se liquéfie déjà vers 90-95°.

D'autre part, son oxime est huileuse, tandis que celle de la désoxyanisoïne est cristallisée et fusible à 125°.

Traité par C^6H^5MgBr le produit de déshydratation donne un alcool P. F. 139-140, tandis que la désoxyanisoïne donne, dans les mêmes conditions, un produit huileux que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser.

Enfin, le résultat de l'oxydation chromique indiqué par Rossel ne concorde pas avec nos propres résultats : le produit de déshydratation ne donne que des traces d'acide anisique, mais se transforme presque intégralement en dianisylcétone $(CH^3O.C^6H^4)^2CO$, corps très bien cristallisé et facile à identifier; par contre, la désoxyanisoïne ne donne dans les mêmes conditions que de l'acide anisique.

De même, vis-à-vis du nitrite d'amyle (en milieu alcalin) les deux produits se comportent également tout à fait différemment : la désoxyanisoïne fournit un dérivé isonitrosé (monoxime de l'anisile) $CH^3O.C^6H^4.CO.C(=NOH)-C^6H^4.OCH^3$, fusible à 133° (Wiechell), tandis que le produit de déshydratation de l'hydranisoïne subit une oxydation et donne, par une réaction dont nous n'avons pas étudié le mécanisme, de la dianisylcétone.

Cet ensemble de faits donne non-seulement une preuve surabondante de la non idendité de deux produits, mais indique très nettement la présence, dans le produit de déshydratation, du groupement :

$$\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \end{matrix}\Big\rangle C$$

(1) La désoxyanisoïne qui nous a servi pour cette comparaison a été préparée à la fois par le procédé d'Apitzsch (réduction de l'anisoïne par $SnCl^2$), et par l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine dérivée du dianisyléthylène dissymétrique :

$$(CH^3O-C^6H^4)^2COH-CH^2I \longrightarrow CH^3O-C^6H^4-CO-CH^2-C^6H^4-OCH^3$$

Les deux produits ainsi obtenus sont identiques (P. F. 111-112°) et donnent des dérivés identiques.

La seule formule compatible avec l'ensemble des propriétés de ce corps est, par conséquent, celle de l'aldéhyde dianisylacétique :

$$(CH^3O\text{-}C^6H^4)^2CH\text{-}CHO$$

D'ailleurs, nous avons réalisé la synthèse de cette aldéhyde en recourant à la méthode de M. Sommelet. En faisant réagir le bromure de *p*-anisylmagnésium sur l'éthoxyacétate d'éthyle et en soumettant le produit formé à l'action de l'acide formique, nous avons obtenu une substance en tous points identique au produit de déshydratation de l'hydranisoïne :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + 2\,CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}MgBr$$
$$\rightarrow (CH^3O\text{-}C^6H^4)^2COH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 \rightarrow (CH^3O\text{-}C^6H^4)^2CH\text{-}CHO$$

Nous pouvons donc conclure que la déshydratation de l'hydranisoïne ne constitue pas une exception. Cette réaction se passe, comme dans les cas analogues, avec migration d'un groupe aromatique et formation de dianisylacétaldéhyde. La transposition hydrobenzoïnique peut donc être considérée comme le cas général et probablement même comme la règle en série aromatique.

Il convient, d'autre part, de signaler que, tandis que la transformation de l'hydrobenzoïne en aldéhyde diphénylacétique est toujours accompagnée de la formation de quantités notables d'oxyde diéthylénique (1), la transposition de l'hydranisoïne en aldéhyde est pratiquement intégrale. La substitution méthoxylée favorise donc l'élimination d'eau sur une même molécule.

Finalement nous ajouterons que l'isohydranisoïne, stéréoisomère de l'hydranisoïne, se comporte dans la déshydratation exactement comme cette dernière, de sorte que la marche de la réaction transpositrice ne semble pas être influencée par la configuration stérique.

Partie expérimentale.

Synthèse de l'aldéhyde dianisylacétique $(CH^3O.C^6H^4)^2CH.CHO$. Dans une solution éthérée de bromure de *p*-anisyhnagnésium, préparée avec 57 gr. de *p*-bromoanisol et 7gr,2 de magnésium, on fait tomber goutte à goutte 13 gr. d'éthoxyacétate d'éthyle, dilué de son volume d'éther. (3 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. d'éther-sel). Il se produit une réaction très vive et la masse se sépare finalement en deux couches. Après 1 heure de chauffage

(1) Breur et Zincke (*loc. cit.*).

au bain-marie, on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 et évaporée au bain-marie.

Le résidu huileux est additionné de 100 gr. d'acide formique et chauffé 6 heures à légère ébullition à reflux. On verse la solution dans 1 litre d'eau, on reprend par l'éther l'huile qui s'est déposée, on lave la solution éthérée avec la soude diluée, puis à l'eau pure, on sèche sur SO^4Na^2 et on évapore. Le résidu huileux ne tarde pas à déposer des cristaux.

Après 24 heures on triture la bouillie cristalline obtenue, avec un peu d'éther, on essore, on lave avec quelques gouttes d'éther et on sèche les cristaux, légèrement jaunâtres, sur une plaque poreuse.

Le produit brut fond à 100-102°; après une cristallisation dans l'alcool, l'aldéhyde se présente sous forme de petites aiguilles P. F. 104-105°, très solubles dans le benzène, moins dans l'alcool et l'éther à froid. Elle se combine lentement au bisulfite; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et la solution de nitrate d'argent ammoniacal. Le réactif de Schiff est légèrement coloré en rouge violacé. L'acide sulfurique concentré dissout l'aldéhyde avec coloration rouge violacée très intense.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1399$; CO^2, $0^{gr},3860$; H^2O, $0^{gr},0813$. — Calculé pour $C^{16}H^{16}G^3$: C 0/0, 75,00; H^2O, 6.35. — Trouvé : C 0/0, 75.25. H 0/0, 6.50.

La semicarbazone se forme lentement; après plusieurs jours de contact à froid, on verse dans l'eau et on fait cristalliser dans le benzène chaud, la masse résineuse déposée; P. F. 140-141°; peu soluble dans le benzène, très facilement dans l'alcool éthylique et méthylique.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2112$; azote, $25^{cc},2$ (16°, 740 mm.). Caculé pour $C^{17}H^{19}N^3O^3$: N 0/0, 13.41 — Trouvé : N 0/0, 13,72.

Action de $C^6H^5.MgBr$ sur l'aldéhyde dianisylacétique. 1-Phényl-2.2-dianisyléthanol-1 $C^6H^5.CHOH.CH(C^6H^4.OCH^3)^2$. — On laisse tomber peu à peu 5 gr. d'aldéhyde dans une solution éthérée de C^6H^5MgBr ($1^{gr},4$ Mg et 10 gr. C^6H^5Br), on chauffe 1 heure et on décompose par SO^4H^2 dilué. On obtient, après élimination de l'éther, un résidu cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud (60 cc.). On obtient ainsi de petites aiguilles brillantes P. F. 139-140°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1458$; CO^2, $0^{gr},4277$; H^2O, $0^{gr},0860$. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^3$: C 0/0, 79.04; H 0/0, 6,58. — Trouvé : C 0.0, 80,01; H 0/0, 6.60.

Oxydation de l'aldéhyde dianisylacétique par Cr^3O. — On dissout $2^{gr},5$ d'aldéhyde dans 25 cc. d'acide acétique crist., on ajoute

20 cc. de solution de CrO^3 à 10 0/0 dans l'acide acétique et on chauffe à l'ébullition (3 atomes d'oxygène pour 1 mol. d'aldéhyde). Après une minute d'ébullition la couleur du liquide vire au vert franc; on verse dans 250 cc. d'eau. Il se forme un précipité blanc, cristallin, qu'on reprend par l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude diluée, qui n'enlève que des traces d'acide anisique, puis à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Le résidu cristallin, se dépose dans l'alcool chaud en belles paillettes brillantes P. F. 143-144°. Un mélange de ce corps avec la *p*-dianisylcétone préparée par synthèse, fond également à 143-144°. Rendement — 2 gr. (= 83 0/0 de la théorie).

Déshydratatation de l'hydranisoïne (Aldéhyde dianisylacétique). On chauffe à reflux et à légère ébullition, 10 gr. d'hydranisoïne (P. F. 170-171°) avec 100 cc. de SO^4H^2 à 50 0/0. Le résultat est le même avec l'acide à 20 0/0, mais dans ce cas la réaction est plus lente. Le glycol commence presque aussitôt à se ramollir et se transforme, au bout de 5 minutes de chauffage, en une huile épaisse. On laisse bouillir une heure; puis après dilution, on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude diluée, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie.

On obtient 8gr,5 (soit 91,5 0/0 de la quantité théorique) d'un résidu cristallin, qui fond à l'état brut, à 102-104°. Recristallisé dans l'alcool, le produit se présente sous forme de petites aiguilles incolores P. F. 104-105°, identiques en tous points avec l'aldéhyde dianisylacétique, décrite plus haut. L'identification a été effectuée par comparaison directe (point de fusion) ainsi que par préparation de la semicarbazone et par oxydation chromique.

La déshydratation de l'*iso-hydranisoïne* (P. F. 125-126°) faite dans les mêmes conditions, donne un résultat exactement semblable.

Di-p-anisyléthylène dissymétrique $(CH^3O.C^6H^4)^2C=CH^2$. — Ce corps a déjà été obtenu par Gattermann (1), comme sous-produit dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'anisol en présence de $AlCl^3$. On l'obtient régulièrement, en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la dianisylcétone; l'alcool tertiaire qui se forme intermédiairement, est instable et se déshydrate spontanément.

Dans une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium, préparée avec 21 gr. de CH^3I et 3gr,6 de Mg, on laisse tomber peu à peu 24 gr. de dianisylcétone finement pulvérisée (1 1/2 mol.

(1) GATTERMANN, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 1132.

d'organomagnésien pour 1 mol. de cétone), on chauffe 2 heures au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est lavée avec une solution diluée de bisulfite, puis à l'eau pure, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Le résidu solide est recristallisé dans le benzène chaud. On obtient par refroidissement de petites paillettes brillantes. P.F. 142-143°. Rendement — 20 gr. (= 83 0/0 de la théorie).

Iodhydrine dérivée du dianisyléthylène diss. Action de NO^3Ag. (*Désoxyanisoïne*) $CH^3O.C^6H^4.CO.CH^2.C^6H^4.COH^3$. — On met en suspension 12 gr. de dianisyléthylène dans 100 cc. d'éther saturé d'eau, on ajoute 6 gr. d'oxyde jaune de mercure, puis, peu à peu 12gr,7 d'iode pulvérisé. La décoloration se produit très rapidement et le mélange s'échauffe notablement. Après l'addition de la totalité de l'iode, on décante et on lave le biiodure plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est lavée avec 10 cc. de Kl (1 : 1), puis à l'eau pure (1), et enfin agitée avec une solution de 18 gr. NO^3Ag dans 20 cc. d'eau. La réaction est très vive et l'iodonitrate d'argent se dépose immédiatement. On laisse en contact 24 heures en agitant de temps en temps, on décante la solution éthérée et on lave le précipité plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont séchées sur SO^4Na^2 et distillées au bain-marie.

Le résidu cristallin est dissous dans l'alcool chaud; par refroidissement, la désoxyanisoïne se dépose en petites aiguilles incolores, fusibles à 112-113°.

Rendement — 9 gr. (= 70 0/0 de la théorie).

(Hôpital Boucicaut).

N° 152. — Notes de laboratoire. Modification à l'appareil de Babcock pour l'analyse du lait; par M. Emm. POZZI-ESCOT.

(1.10.1923.)

L'appareil de Babcock qui est d'usage général en Amérique pour l'analyse du lait, là où nous nous servons, en France, de l'appareil de Gerber, présente l'inconvénient de donner des résultats en pour 100 poids pour poids, alors que nous obtenons avec le Gerber les pour 100 en poids pour volume.

Une modification au tube-bouteille de Babcock, facile à faire,

(1) En évaporant rapidement la solution éthérée de l'iodhydrine dans le vide, on obtient cette dernière sous forme d'une huile jaune claire, qui s'altère très rapidement en se colorant en rouge.

permet d'obtenir les résultats désirés; comme la méthode de Babcock est bien plus simple que celle de Gerber et que ses résultats sont, industriellement, tout aussi acceptables, je crois bon d'indiquer cette petite modification.

Le tube-bouteille de Babcock a un volume d'environ 50 cc.; on y met 18 gr. de lait et les 100 divisions de la graduation correspondent à $1^{gr},8$ de matière grasse, ce qui donne les pour 100 en poids; la modification consiste à prendre un volume de lait de 20 cc.; la graduation du tube de 0 à 10 en dixièmes correspond à un volume de $2^{cc},22$.

Il est généralement inutile d'avoir recours à la totalité de cette graduation; on se contente de graduer le col, à l'opposé de la graduation de Babcock, de 0 à 7,5, soit 75 divisions. Pour établir cette graduation, le plus exact est de se servir de mercure; on pèse par exemple $22^{gr},627$, correspondant aux 75 divisions précédentes; ce mercure est mis dans la bouteille, on enfonce un bouchon de liège coupé net jusqu'au trait 0, on retourne le flacon et le niveau du mercure donne le trait 75; on détermine de même le point 50 avec $15^{gr},085$ de mercure et on divise proportionnellement l'intervalle.

On se sert de ces tubes exactement comme des tubes ordinaires de Babcock.

Laboratoires de la *Société de Chimie industrielle « Lima »* (au Pérou).

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). — 12.12.1923.